



Mestrado em Processos Químicos e Biológicos

Controlo de parâmetros físico-químicos em solventes regenerados

Relatório de Estágio apresentado para a obtenção do grau de Mestre em:
Processos Químicos e Biológicos

Autor

Ricardo Carreiro Folgado Fernandes

Orientadores

Doutora Maria Nazaré Coelho Marques Pinheiro

Professora do Departamento de Química e Biológica,
Instituto Superior de Engenharia de Coimbra

Doutor Luís Miguel Moura Neves de Castro

Professor do Departamento de Química e Biológica,
Instituto Superior de Engenharia de Coimbra

Supervisor

Eng.^a Lina Manuela Marques Raimundo

Diretora Geral EGEO Solventes

Coimbra, Setembro, 2017

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por tudo o que foram, são e serão na minha vida, por me vincarem bons princípios e me incutirem a nunca desistir. Por toda a força e motivação, não só durante esta fase mas como em toda a minha vida.

Aos professores que me acompanharam ao longo do percurso, pelos ensinamentos partilhados e oportunidades criadas.

Um especial agradecimento à EGEO Solventes pela oportunidade de desenvolver o estágio nas suas instalações e por facultar todo o material necessário ao bom funcionamento do mesmo. Não poderia deixar de agradecer também aos colaboradores da EGEO Solventes pela disposição, pela ajuda, pela camaradagem e pelas amizades criadas ao longo do estágio. Por fim, mas não menos importante, aos amigos pelos sorrisos, pela amizade e motivação durante todo este tempo.

RESUMO

A EGEO Solventes, assim como todas as empresas que partilham da sua atividade, depara-se com problemáticas relativas à estabilização de cor e à formação de odores em solventes recuperados/regenerados.

O estágio descrito neste relatório teve como objetivo o estudo de possíveis soluções para as problemáticas enfrentadas pela EGEO Solventes, de forma a obter o máximo de rendimento e rentabilidade possível no seu processo. Para tal, orientou-se a parte experimental da problemática da cor, para métodos de doseamento de antioxidantes (tanto primários como secundários, ambos já testados no passado, sem resultados concretos). A deteção de picos desconhecidos em amostras com incremento de cor através de cromatografia gasosa e a comparação com o resultado de análises a solventes regenerados permitiram obter informações que poderão ser cruciais na resolução futura do problema.

Quanto à problemática do odor, o principal objetivo foi a identificação de abordagens que permitissem tratar dois solventes recuperados em *stock* com odor intenso, rentabilizando-os de forma a obter proveito com o processo escolhido.

Em ambas as problemáticas, é possível afirmar que os resultados foram considerados positivos. No âmbito da cor, embora a solução não tivesse sido totalmente definida, foram obtidas informações importantes que poderão vir a ser utilizadas em futuros estudos. Na temática do odor, em ambos os solventes de cheiro desagradável foi, por processos distintos para cada um dos solventes, encontrada uma possível solução que permitirá a rentabilização destes produtos. No caso do ECOSOLVE ISA seria utilizado um processo de esterificação de Fisher para transformar o álcool isoamílico em acetato de isoamila. Relativamente ao ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido píválico, o processo a utilizar passaria por uma reação ácido-base utilizando ácido acético para a realização deste processo.

Palavras-chave: solvente, antioxidante, regeneração, recuperação, EGEO, teor de cor, índice de acidez, teor de água, cromatografia, odor, bicarbonato de sódio, ácido-base.

ABSTRACT

EGEO Solventes, as well as all the companies that share its activity, are faced with problems related to color stabilization and formation of odors in recovered / regenerated solvents.

The internship described in this report had the objective of studying possible solutions to the problems faced by EGEO Solventes, in order to obtain the maximum yield and profitability. To do so, the experimental part of the color problem was oriented with methods of dosing of antioxidants (both primary and secondary, both already tested in the past, without concrete results). The detection of unknown peaks in color-enhanced samples by gas chromatography, in comparison with the results of regenerated solvent analyzes allowed us to obtain information that could be crucial in the future resolution of the problem.

As for the odor problem, the main objective was the identification of methods that allowed us to treat two solvents recovered in stock with intense odor, in a way that the company could get some profit from these products.

In both problems, we can affirm that the results were considered positive. In terms of color, despite the solution not being fully defined, important information was obtained that could be used in future studies. Concerning the odor problem, by distinct processes for each of the solvents with unpleasant smell, we found a possible solution that can allow the profitability of these products. In the case of ECOSOLVE ISA, a Fisher esterification process was used to convert the isoamyl alcohol to isoamyl acetate. For ECOSOLVE BTAC contaminated with pivalic acid, the chosen process would undergo an acid-base reaction using acetic acid.

Keywords: solvent, antioxidant, regeneration, recovery, EGEO, color content, acidity index, water content, chromatography, odor, sodium bicarbonate, acid-base.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
ÍNDICE	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
ABREVIATURAS	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 - A utilização de solventes na indústria e o seu ciclo produtivo.....	2
1.2 - O Grupo EGEO	2
1.3 - A empresa EGEO Solventes	3
1.4 - O processo de gestão dos solventes contaminados na EGEO Solventes	4
1.5 - O processo de regeneração de solventes da EGEO Solventes	5
1.6 - A variedade de solventes recuperados pela EGEO Solventes.....	7
2. A problemática da cor e do odor nos solventes regenerados.....	10
2.1 - O problema da cor nos solventes regenerados.....	10
2.1.1 - Reações radicalares.....	11
2.1.2 - Antioxidantes.....	12
2.1.3 - O DPPH como avaliador da capacidade oxidativa.....	13
2.2 - O problema do odor nos solventes	14
2.2.1 - Neutralização do aroma do ECOSOLVE ISA com recurso a bicarbonato de sódio.	15
2.2.2 - Esterificação de Fischer	15
3. Procedimento experimental	18
3.1 - Materiais e reagentes utilizados.....	18
3.2 - Desenvolvimento do método do DPPH para avaliar a capacidade oxidativa dos solventes regenerados	19
3.2.1 - Seleção do comprimento de onda a utilizar no método DPPH.....	19
3.2.2 - Elaboração da curva de calibração do método DPPH	19
3.2.3 - Construção das curvas de inibição relativas aos agentes antioxidantes	21
3.3 - Estudo de metodologia inibidora do desenvolvimento da cor em solventes regenerados	24
3.3.1 - Teste de capacidade oxidativa para várias amostras ECOSOLVE 01.....	24
3.3.2 - Estudo do efeito do tempo em amostras doseadas pelos vários métodos.....	27
3.3.3 - Relação entre vários parâmetros físicos caracterizadores dos solventes	30
3.3.4 - Identificação do pico cromatográfico desconhecido em amostras com cor	32
3.3.5 - Discussão de resultados	33
3.4 - Estudo de metodologias para a remoção do odor em alguns dos solventes regenerados da EGEO Solventes	35
3.4.1 - Avaliação da eficácia da adição de bicarbonato de sódio	35
3.4.2 - Avaliação da eficácia da reação de esterificação de Fischer	36
3.4.3 - Estudo da remoção do odor do solvente ECOSOLVE BTAC pela neutralização do ácido píválico.....	40
4. Conclusões.....	46
5 - Referências Bibliográficas.....	49
6 - Anexos.....	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Processo de gestão dos solventes usados da EGEO Solventes. (EGEO, 2015).....	5
Figura 2- Composto cromóforo quando sujeito a luz solar.	11
Figura 3 - Halogenação do Bromo por reação radicalar de adição.	11
Figura 4- Etapas distintas das reações radicalares.....	12
Figura 5- Galato de Propilo antes e depois da cedência de um dos seus hidrogénios a um radical livre. (Badhani, et al., 2015)	13
Figura 6- Mecanismo quelante do ácido cítrico. (Tian, et al., 2013).....	13
Figura 7- Registo de atividade antioxidante pelo Método do DPPH. (Teixeira, et al., 2013)..	14
Figura 8 - Reação de um ácido carboxílico com amoníaco e posterior formação do sal de amónia. (Fernández, 2014).....	16
Figura 9 - Etapas da reação ácido-base de um ácido carboxílico com amoníaco e posterior formação da amida correspondente. (Fernández, 2014).....	17
Figura 10 - Estrutura 3D da pivalamida. Legenda: hidrogénios a branco, carbonos a preto, oxigénio a vermelho e azoto a azul.	17
Figura 11- Varrimento espectral do DPPH com o registo do pico de absorvância característico.....	19
Figura 12- Absorvâncias registadas para as várias soluções de DPPH preparadas com diferentes concentrações com a ilustração do desvio negativo à lei de Beer-Lambert.	20
Figura 13- Reta de calibração da solução com apenas galato de propilo vs. % Inibição	23
Figura 14- Reta de calibração de uma mistura de galato de propilo (70% v/v) e ácido cítrico vs. % Inibição	23
Figura 15- Reta de calibração de uma mistura de galato de propilo (85% v/v) e ácido cítrico vs. % Inibição	23
Figura 16 - Percentagens de inibição segundo o método de DPPH para as várias amostras de ECOSOLVE 01 fornecidas pela EGEO Solventes.....	26
Figura 17- Evolução da percentagem de inibição numa amostra de ECOSOLVE 01 ao longo do tempo para os vários tratamentos abordados.....	28
Figura 18- Varrimento espectral que visa a comparação de diversas amostras de ECOSOLVE 01 em stock com amostras onde foi executado o método de adição de antioxidantes.	30
Figura 19- Deteção do pico desconhecido por análise cromatográfica.	33
<i>Figura 20 - Observação da diferenciação de fases provocada pela adição de amoníaco entre 15 e 20% (m/m) a ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido pivalico.</i>	<i>41</i>
Figura 21- Imagem do decantador industrial usado no processo de remoção de ácido pivalico do ECOSOLVE BTAC.....	43
Figura 22- Comparação da análise cromatográfica da fase orgânica e da fase aquosa da mistura amoníaco-ECOSOLVE BTAC com ácido pivalico.	45
Figura 23- Comprimentos de onda e referentes cores absorvidas e observadas no espectro. ..	52
Figura 24- Esquema do espectro eletromagnético com ênfase ao espectro visível.....	52
Figura 25- Representação da análise efetuada no espectrofotómetro.....	53
Figura 26- Lei de Beer-Lambert.....	53

Figura 27- Esquema do processo e cromatografia gasosa utilizado no laboratório.	55
Figura 28- Princípios básicos da cromatografia gasosa. (Del Grande, 2015)	55
Figura 29- Cromatograma de mistura utilizada para ajuste de componentes presentes no ECOSOLVE 01 no GC-FID	56
Figura 30- Cromatograma do ECOSOLVE ISA original utilizado ao longo dos testes laboratoriais no GC-FID	59
Figura 31- Cromatograma do ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido piválico utilizado ao longo dos testes laboratoriais e industriais no GC-FID	61
Figura 32- Composição em percentagens mássicas do ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido piválico utilizado ao longo dos testes laboratoriais e industriais.....	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Solventes regenerados atualmente pela EGEO Solventes, aplicações e os seus componentes principais. (EGEO).....	7
Tabela 1 - Solventes regenerados atualmente pela EGEO Solventes, aplicações e os seus componentes principais. (EGEO) (Continuação).	8
Tabela 2 - Compostos presentes nos produtos ECOSOLVE produzidos pela EGEO Solventes	9
Tabela 3 - Concentrações das soluções de antioxidantes utilizados durante a atividade laboratorial.....	21
Tabela 4 - Composição das misturas de antioxidantes utilizados nas atividades experimentais (% v/v).	22
Tabela 5 - Resultados obtidos para o doseamento dos solventes testados com os três métodos distintos.....	24
Tabela 6 - Parâmetros referentes à utilização do método de DPPH nas várias amostras fornecidas pela EGEO Solventes, doseamento e análises realizadas a 17 de Novembro de 2015.	26
Tabela 7 - Evolução da capacidade antioxidante das diversas amostras de ECOSOLVE 01 analisadas.....	27
Tabela 8 - Determinação do doseamento das amostras pelos três métodos distintos para análise do efeito do tempo nas alterações cromáticas do solvente.	28
Tabela 9 - Comparação de teor de água, índice de acidez e teor de cor em amostras em stock com os valores obtidos quando stocks foram produzidos.	31
Tabela 9 - Comparação de teor de água, índice de acidez e teor de cor em amostras em stock com os valores obtidos quando stocks foram produzidos. (Continuação).	32
Tabela 10 - Componentes, tempo de retenção e composição percentual mássica do ECOSOLVE ISA original em armazém e do ECOSOLVE ISA purificado obtido por fracionamento.	37
Tabela 10 - Componentes, tempo de retenção e composição percentual mássica do ECOSOLVE ISA original em armazém e do ECOSOLVE ISA purificado obtido por fracionamento. (Continuação)	38
Tabela 11 - Resultado da análise cromatográfica aos acetatos de amila obtidos do processo de esterificação de Fischer.	38
Tabela 11- Resultado da análise cromatográfica aos acetatos de amila obtidos do processo de esterificação de Fischer. (Continuação).....	39
Tabela 12 - Massas de destilado e temperaturas de extração referentes à destilação fracionada executada ao ECOSOLVE ISA original.....	39
Tabela 12 - Massas de destilado e temperaturas de extração referentes à destilação fracionada executada ao ECOSOLVE ISA original. (Continuação).....	40
Tabela 13 - Composição inicial obtida por cromatografia gasosa do ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido píválico em stock.....	41
Tabela 14 - Comparação dos resultados obtidos através de cromatografia gasosa da abordagem laboratorial para a neutralização do ácido píválico no ECOSOLVE BTAC.	42
Tabela 15 - Parâmetros da análise físico-química realizada a ambas as fases formadas na reação ácido-base do ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido píválico promovida à escala laboratorial.	43
Tabela 16 - Composição percentual mássica de ambas as fases formadas na reação ácido-base do ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido píválico promovida à escala industrial.....	44

Tabela 17 - Parâmetros da análise físico-química realizada a ambas as fases formadas na reação ácido-base do ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido piválico promovida à escala industrial.	45
Tabela 18 - Análise cromatográfica de vários ECOSOLVE 01 na qual foi detetado um pico desconhecido coincidente com o ganho de cor.	57
Tabela 18 - Análise cromatográfica de vários ECOSOLVE 01 na qual foi detetado um pico desconhecido coincidente com o ganho de cor. (Continuação).....	58
Tabela 19 - Composição percentual mássica das várias frações obtidas na destilação fracionada do ECOSOLVE ISA original, presente em armazém na EGEO Solventes.....	60

ABREVIATURAS

DPPH - 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl

mM – milimole

nm – nanómetro

µm - micrómetro

PG – Galato de Propilo

AC – Ácido Cítrico

mL - Mililitro

% m/m – Percentagem mássica

% v/v – Percentagem volumétrica

µM – micromole

GC-FID - Cromatografia Gasosa com Detetor por ionização de chama

HU – Unidade de Hazen

1. INTRODUÇÃO

O presente Relatório de Estágio foi desenvolvido no âmbito da componente de Dissertação/Estágio/Projeto do 2º ano do Mestrado em Processos Químicos e Biológicos, no Instituto Superior de Engenharia de Coimbra e decorre do estágio realizado entre Novembro de 2015 e Junho de 2016 na empresa EGEO Solventes.

Havendo vontade de realizar esta componente em ambiente industrial e aproveitando o fato de em ocasiões anteriores ter ocorrido a colaboração entre estudantes do Mestrado em Processos Químico e Biológicos do Instituto Superior de Engenharia de Coimbra e diversas empresas, nomeadamente a EGEO Solventes, SA, o contacto entre as entidades foi facilitado e foi possível desenvolver o trabalho agora apresentado.

Uma vez acordada a possibilidade de realizar o estágio nas suas instalações, a EGEO Solventes propôs que fossem investigados alguns problemas que se colocam na atividade de regeneração de solventes, nomeadamente o controlo da cor em solventes regenerados e o controlo do aroma e acidez em solventes em *stock*.

Um solvente sujo é definido como qualquer solvente que tenha sido usado pelo menos uma vez e não poderá ser usado novamente para o seu propósito inicial sem ser devidamente processado, devido a contaminações ocorridas durante a sua utilização. A EGEO Solventes depara-se há largos anos com o problema de estabilização de parâmetros dos solventes recuperados que se encontram em *stock*, essencialmente relativos à cor. Esta problemática além de colocar problemas de garantia de qualidade à empresa, leva à perda de lucros em vendas, que decorrem quer de rejeições por parte dos clientes que não aceitam o não cumprimento de parâmetros estabelecidos, quer de vendas a preço mais reduzido resultante de negociações induzidas pela perda de qualidade decorrente da alteração da cor do solvente. Em ambos os casos, os custos económicos são óbvios e constituem um problema para a EGEO Solventes.

Neste relatório de estágio serão apresentados resultados relativos à investigação realizada no controlo deste parâmetro essencial que é a cor, bem como o controlo de odores e acidez de solventes presentes em armazém. Durante o estágio foram realizadas diversas avaliações aos solventes produzidos, sendo as avaliações mais usuais: medição do teor de água, registo dos índices de acidez, análise cromatográfica, comparação da cor dos solventes com padrões da escala de Hazen/Pt-Co e ainda espectrofotometria ultravioleta para varrimentos espectrais. Assim, todas as análises foram realizadas com o intuito de verificar qualquer alteração que ocorresse em amostras tratadas comparativamente com as amostras de solventes sem qualquer tratamento.

Este relatório encontra-se estruturado de forma que inicialmente, num capítulo introdutório, se apresenta brevemente o Grupo EGEO, bem como a unidade em que se desenvolveu o trabalho, a EGEO Solventes. Posteriormente, serão apresentados os enquadramentos teóricos referentes às temáticas abordadas, nomeadamente, a problemática da cor e do odor nos solventes regenerados. Serão ainda apresentados neste capítulo os procedimentos experimentais utilizados, bem como os diversos métodos de doseamento de antioxidantes. Em última instância, serão apresentados os resultados e conclusões obtidas ao

longo do trabalho realizado na EGEO Solventes, bem como as indicações para possíveis melhoramentos na resolução destes problemas.

1.1 - A utilização de solventes na indústria e o seu ciclo produtivo

Os solventes são utilizados nas mais diversas atividades, como desgordurante, em operações de limpeza, na diluição e redução de viscosidade de substâncias orgânicas como tintas e colas, na extração de solutos de sólidos ou líquidos e na indução de reações de síntese (Queensland, 2010).

O solvente utilizado em operações de limpeza, quando sujo e/ou gasto, é considerado resíduo perigoso. As indústrias das tintas e revestimentos aceitam este facto como parte do negócio, enquanto os governos têm reformulado regulações para que seja possível um melhor controlo destes materiais. A reciclagem de solvente consiste no processo de limpar/purificar solventes usados ou sujos até que estejam dentro das especificações que permitem a sua reutilização industrial. Os solventes sujos são então processados de forma a retirar da sua composição substâncias que alteram a sua forma pura. O processo mais utilizado é o de destilação, seja fracionada ou simples, sendo também utilizada a técnica de adsorção com carvão ativado. Além do impacto positivo que a reciclagem de solventes traz ao ambiente, o benefício chave é a redução de custos. As empresas não necessitam de comprar a mesma quantidade de solvente puro porque poderá ser reciclado, reduzindo bastante as cargas de solvente sujo dispensado. Esta metodologia poderá ser utilizada em qualquer empresa que use solventes em atividades de limpeza. (LeRoux, 2013).

A EGEO Solventes é líder nacional deste mercado, realizando não só a recuperação/regeneração de solventes utilizados, mas também a gestão de resíduos perigosos provenientes também de empresas clientes. A empresa faz parte de um grupo cuja atividade se encontra fortemente relacionada com a gestão de resíduos e cuja apresentação é feita no subcapítulo seguinte.

1.2 - O Grupo EGEO

Em 2005, as duas maiores empresas portuguesas da área da gestão global de resíduos foram agrupadas depois da participação de uma empresa financeira portuguesa (Olmea), criando desta forma a EGEO. Por possuir na sua constituição as líderes do sector, a EGEO oferece assim as melhores soluções técnicas e ambientais para todo o tipo de resíduos. Corria o ano de 2007, quando a Ecosocer – Gestão e Recuperação de Solventes e Resíduos, Lda, passou a integrar a EGEO, sendo uma enorme mais-valia para o grupo pois era a única operadora de gestão de resíduos em Portugal que tinha uma unidade industrial autorizada a realizar operações de reciclagem de solventes. Em 2008 foi inaugurado o SISAV-CIRVER (Centro Integrado de Recuperação, Valorização e Eliminação de Resíduos Perigosos). Com o intuito de aumentar a eficiência do grupo e promover também uma marca única, a EGEO decidiu fundir as suas duas principais sociedades operacionais, a IPODEC e a AUTO-VILA, criando a denominação social - EGEO Tecnologia e Ambiente. Em 2013, com a liderança a nível

nacional assegurada, a EGEO procurou expandir-se, procedendo assim à internacionalização da marca, promovendo a marca e o conhecimento do grupo ao nível da área de gestão de resíduos industriais e limpezas industriais pelo mundo. No ano de 2014, na unidade industrial SISAV-CIRVER, na Chamusca, o grupo construiu a unidade de regeneração de óleos usados, englobando este conceito de gestão responsável de utilização de recursos e de valorização de resíduos.

O Grupo EGEO apresenta total domínio no sector da gestão global de resíduos, evidenciando-se como líder na gestão global de resíduos em Portugal, englobando diversas empresas que asseguram o seu sector de gestão com o máximo profissionalismo e eficiência. A EGEO TA oferece um leque de soluções na gestão de resíduos sólidos urbanos, industriais banais e perigosos, bem como na limpeza e na manutenção industrial e no saneamento. O SISAV constitui o local que engloba todas as valências necessárias ao tratamento de resíduos industriais perigosos, de uma forma eficaz no ponto de vista ambiental e económico. Por fim, existe a EGEO Solventes que, como será explicado mais pormenorizadamente de seguida, recupera/regenera os solventes com recurso ao processo de destilação auxiliada por vácuo e destilação fracionada. A divergência de finalidades e a panóplia de soluções que o cliente pode encontrar nas diversas empresas que constituem o grupo EGEO, dota-o de capacidades para competir em todos os nichos de mercado de gestão de resíduos com qualidade e competência.

1.3 - A empresa EGEO Solventes

A EGEO Solventes é a empresa do grupo EGEO responsável pela recuperação/regeneração de solventes industriais usados. Está localizada em Pinheirinho no concelho de Pombal e conta com cerca de 20 trabalhadores. Relativamente à recuperação/regeneração de solventes, as amostras são recolhidas na triagem e analisadas pelo responsável do laboratório industrial que fará a categorização dos produtos antes do tratamento para posterior armazenamento. O responsável pelo laboratório ocupa-se das produções a efetuar e revela com detalhe quais solventes sujos a utilizar em cada produção, bem como as quantidades a utilizar. O trabalho de regeneração do solvente é realizado por meio de destilações e dado ser um processo que funciona 24 horas por dia foi estipulado que os trabalhos se organizariam em turnos de 8 horas

A EGEO Solventes é contactada pelas empresas para recuperar os seus solventes ou simplesmente para fazer a gestão dos mesmos. Caso o serviço de gestão não seja possível nas instalações da EGEO Solventes, o produto recebido será direcionado para umas das empresas do grupo EGEO, onde será tratado de acordo com as exigências necessárias do produto.

A atividade industrial da EGEO Solventes está direcionada para a reciclagem e regeneração de solventes industriais usados, provenientes da indústria de tintas e vernizes, mobiliário, farmacêutica, perfumarias, artes gráficas, plásticos, automóvel, oficinas, entre outras (EGEO, 2015).

1.4 - O processo de gestão dos solventes contaminados na EGEO Solventes

O processo de gestão dos solventes da EGEO Solventes poderá ser descrito sucintamente em 3 etapas distintas:

1. Receção e triagem do solvente sujo.

- Primeiramente, o solvente sujo dá entrada nas instalações da EGEO Solventes em cisternas, bidões ou GRG (tanque com capacidade para cerca de 1000 L de solvente) e é encaminhado para a zona de triagem e armazenamento.
- São recolhidas amostras de cada um dos recipientes recebidos e são avaliados parâmetros como o teor de água do solvente sujo (com recurso a um aparelho Karl-Fischer), rendimentos de recuperação do lote (realizado através de uma destilação simples) e é efetuada a identificação dos componentes dos solventes de potencial interesse (através de GC-FID - processo explicado no anexo 2) para posterior armazenamento em tanques de solvente sujo de acordo com a sua composição pré-conhecida. Se a recuperação for com retorno, o solvente regenerado obtido é reenviado novamente para o produtor, contudo se o solvente for denominado como sem retorno, a EGEO Solventes, comercializará o solvente regenerado com o selo EGEO.
- O solvente sujo poderá ser armazenado e depois enviado para um operador externo (SISAV), caso a recuperação não seja possível ou rentável, para eliminação ou valorização utilizando técnicas convenientes.

2. Regeneração do solvente.

- Nos tanques onde são armazenados os solventes sujos, processo previamente descrito, é realizado um pré-tratamento, no qual são adicionados agentes de retenção de pigmentos.
- Depois de efetuada a destilação ao solvente sujo realiza-se uma decantação do destilado, para se proceder à extração da eventual fase aquosa que se possa formar no destilado. Depois da separação de fases é adicionado também um agente secante à fase solvente para que seja possível alcançar um teor de água abaixo do estipulado pelos padrões de qualidade da empresa, ou seja de 2% (m/m).
 - No caso de ser necessário adicionar o agente secante, é essencial que se proceda à posterior remoção do agente remanescente no solvente e também das partículas suspensas. Esta remoção é possível com uma redistilação que assegura também, a remoção da cor no caso de o solvente não estar em conformidade com as especificações do produto regenerado definido pela empresa. Da destilação resultam dois produtos: o solvente regenerado (destilado) e as lamas de destilação que ficam no fundo do ebulidor. Pela relevância que esta fase da gestão de solventes usados

apresenta para o estágio realizado, esta operação será descrita de forma mais pormenorizada na secção seguinte.

3. Comercialização do solvente.

O produto recuperado é enviado ao produtor de solvente sujo ou é feita a comercialização do solvente regenerado sob a marca EGEO.

O processo de regeneração de solventes da EGEO Solventes e todos os subprocessos necessários para maior eficácia de toda a operação encontra-se esquematizado na figura seguinte.

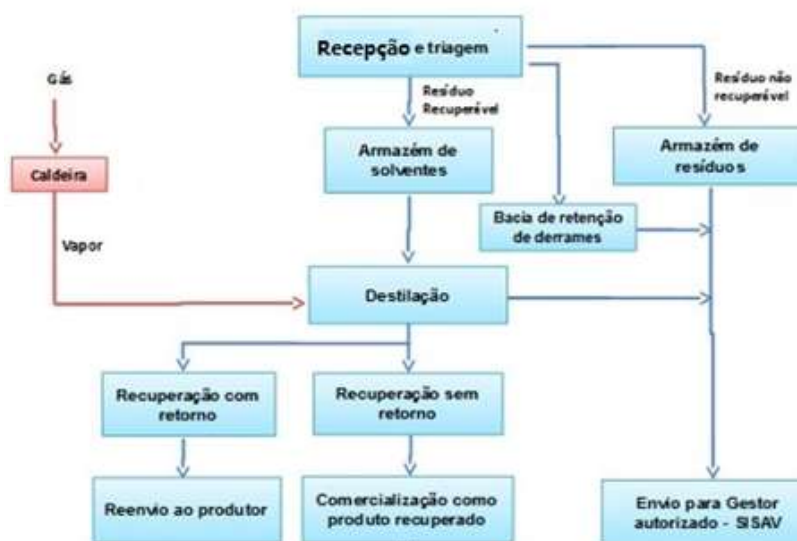


Figura 1- Processo de gestão dos solventes usados da EGEO Solventes. (EGEO, 2015)

1.5 - O processo de regeneração de solventes da EGEO Solventes

Existem dois tipos de operações unitárias que caracterizam o processo de recuperação de solventes da empresa:

- A separação por destilação num ebulidor (sem qualquer tipo de enchimento ou pratos), podendo a destilação ser conduzida à pressão atmosférica ou sob vácuo e, ainda, a separação numa coluna de destilação fracionada, que permite a separação dos diversos componentes de um solvente com pontos de ebulição muito próximos. Este fracionamento permite obter solventes mais puros de componentes com pontos de ebulição muito próximos que não se separariam com uma destilação simples;
- Depois de ser obtido o destilado, este é separado por decantação num decantador cónico em que a fase aquosa é separada da fase orgânica devido às diferenças de massa volúmica.

O processo de recuperação dos solventes usados que se encontra evidenciado na Figura 1 pode ser dividido em 3 fases distintas:

1ª Fase – Remoção de grande parte das impurezas e contaminantes presentes por destilação simples

O solvente é alimentado continuamente ao ebulidor por forma a manter um determinado nível de líquido (destilação conduzida em modo semi-contínuo). O processo decorre até que se atinja um determinado volume de lamas no interior do ebulidor, que contém contaminantes não voláteis que se encontram presentes nos produtos sujos. O solvente sujo é destilado pelo calor fornecido pelo vapor de água produzido na caldeira a gás natural. A corrente de vapor de solvente gerada é condensada no topo da coluna de destilação por permuta de calor com água fria, em contracorrente, num condensador tubular, sendo desta forma possível recolher a maior parte do solvente como destilado. As resinas, pigmentos, metais pesados, resquícios de solventes que ficam como resíduos da destilação no ebulidor são removidos e direcionados para um operador licenciado de gestão de resíduos. Finalmente, o destilado extraído é encaminhado para um decantador para secagem do solvente.

2ª Fase – Remoção de água com adição de agente secante para redução do teor de água abaixo dos 2% (m/m)

Nesta fase, o solvente que foi previamente direcionado para o decantador irá originar duas fases distintas, nomeadamente a fase orgânica, que contém o solvente, e a outra aquosa, que é constituída por água saturada em compostos orgânicos. Assim, a fase orgânica é mantida no decantador, enquanto a fase aquosa é removida, sendo adicionado após a separação, agente secante à fase orgânica até se atingir a especificação de 2 % (m/m) de teor de água. As lamas que se formam neste processo são extraídas por sedimentação, sendo depois depositadas na balsa (depósito de lamas). O solvente regenerado, ainda que decantado apresentar-se-á saturado do agente secante, podendo eventualmente conter pequenas partículas sólidas suspensas, sendo por isso sujeito a um processo de purificação que constitui a terceira fase do processo de regeneração. Verifica-se ainda, que a cor do solvente regenerado nesta fase poderá encontrar-se acima das especificações, necessitando da fase seguinte de tratamento.

3ª Fase – Remoção das partículas suspensas resultantes da 2ª fase e obtenção de um solvente regenerado com teor de cor abaixo das 10 HU através de novo processo de destilação e armazenamento

Esta etapa é particularmente importante, pois o solvente será de novo sujeito a um processo de destilação, por forma a permitir que partículas e o remanescente de agente secante, que no final da 2ª fase se encontravam no solvente, sejam removidos. Esta etapa possibilitará que o solvente atinja um teor de cor dentro dos limites padronizados pela empresa (10 HU). Caso este limite não seja atingido o solvente será novamente destilado, sendo posteriormente armazenado.

O processo de regeneração tem custos envolvidos, sendo necessário no planeamento do processo de regeneração ter em conta a rentabilidade da valorização dos solventes sujos. Existem solventes que são recebidos sem custos, mas existem outros que se destacam por serem dos solventes mais vendidos na EGEO Solventes, sendo adquiridos diretamente ao

fornecedor. Além dos custos associados à aquisição dos solventes, também os custos de operação têm de ser considerados, bem como os dos possíveis agentes que venham eventualmente a ser adicionados para estabilização da cor.

1.6 - A variedade de solventes recuperados pela EGEO Solventes

A variedade de solventes regenerados, produzidos e comercializados pela EGEO Solventes é extensa, conforme se pode observar na tabela 1.

Tabela 1 - Solventes regenerados atualmente pela EGEO Solventes, aplicações e os seus componentes principais. (EGEO)

Solvente Regenerado	Aplicações	Componentes Principais
ECOLSOLVE 01	Diluyente universal	Tolueno e xileno
ECOLSOLVE 01B	Diluyente de secagem lenta	Tolueno e etanol
ECOLSOLVE ACE	Diluyente de tintas, esmaltes, vernizes	Acetona
ECOSOLVE IPA	Limpezas elétricas, gráficas	2-propanol
ECOSOLVE MET	Diluyente tintas	Metanol
ECOLSOLVE MEK	Tintas, vernizes, colas, resinas	Metiletilcetona (MEK)
ECOSOLVE ETAC	Diluyente, limpezas industriais	Acetato de etilo
ECOSOLVE MCL	Desengordurante, lacas, vernizes	Diclorometano (MCL)
ECOSOLVE 02	Diluyente sintético de limpeza	Xileno
ECOSOLVE ACN	Solventes, esmaltes, tintas, vernizes	Acetonitrilo
ECOSOLVE BTAC	Diluyente limpeza, tintas	Acetato de butilo
ECOSOLVE MEAC	Diluyente limpeza, tintas	Acetato de metilo
ECOSOLVE ACI	Solventes, esmaltes, tintas, vernizes	Acetato de isopropilo
ECOSOLVE DI1	Desengordurante universal	<i>WhiteSpirit (WS)</i>
ECOLSOLVE DH1	Desengordurante universal	Benzina
ECOSOLVE HX	Solventes, esmaltes, tintas, vernizes	Hexano

Tabela 1 - Solventes regenerados atualmente pela EGEO Solventes, aplicações e os seus componentes principais. (EGEO) (Continuação).

Solvente Regenerado	Aplicações	Componentes Principais
ECOLSOLVE 07C	Solventes, esmaltes, tintas, vernizes	Tolueno
ECOSOLVE 09C	Solventes, esmaltes, tintas, vernizes	Aromáticos C9
ECOSOLVE ETAC	Diluyente, limpezas industriais	Acetato de etilo
ECOSOLVE MCL	Desengordurante, lacas, vernizes	Diclorometano (MCL)
ECOSOLVE 02	Diluyente sintético de limpeza	Xileno
ECOSOLVE ACN	Solventes, esmaltes, tintas, vernizes	Acetonitrilo
ECOSOLVE BTAC	Diluyente limpeza, tintas	Acetato de butilo
ECOSOLVE MEAC	Diluyente limpeza, tintas	Acetato de metilo
ECOSOLVE ACI	Solventes, esmaltes, tintas, vernizes	Acetato de isopropilo
ECOSOLVE DI1	Desengordurante universal	<i>WhiteSpirit (WS)</i>
ECOLSOLVE DH1	Desengordurante universal	Benzina
ECOSOLVE HX	Solventes, esmaltes, tintas, vernizes	Hexano
ECOLSOLVE 07C	Solventes, esmaltes, tintas, vernizes	Tolueno
ECOSOLVE 09C	Solventes, esmaltes, tintas, vernizes	Aromáticos C9
ECOSOLVE MEG	Anticongelante	Monoetilenoglicol
ECOLSOLVE PER	Diluyente limpeza universal	Percloroetileno
ECOSOLVE MCM	Diluyente limpeza industrial	Metanol/cloreto de metileno
ECOLSOLVE MC	Diluyente limpeza industrial	Mistura clorados

A composição dos solventes finais é bastante variável devido à origem diversa dos solventes sujos. Assim, cada um dos solventes produzidos pela EGEO Solventes poderá apresentar variações de composição, mesmo quando comparado com o mesmo tipo de

solvente. Dentro desta vasta gama de produtos destaca-se como solvente produzido em maior quantidade, o ECOSOLVE 01, que se caracteriza por ser constituído essencialmente por tolueno e xileno, embora na sua composição existam outros componentes em concentrações variáveis de produção para produção (cromatograma deste solvente encontra-se representado no anexo 3).

Na tabela 2, apresentam-se identificados os principais componentes dos solventes ECOSOLVE. Na sua composição poderão conter outros constituintes em baixas quantidades ou até desconhecidos.

Tabela 2 - Compostos presentes nos produtos ECOSOLVE produzidos pela EGEO Solventes

Função	Compostos
Álcoois	Etanol, metanol, isobutanol, etilenoglicol, álcool isopropílico (IPA)
Cetonas	Acetona, etilmetilcetona (MEK), isobutilmetilcetona (MIBK), ciclohexanona
Ésteres	Acetato de metilo, Acetato de etilo, Acetato de isopropilo, Acetato de butilo
Aromáticos	Tolueno, xileno, etilbenzeno, piridina
Halogenados	Diclorometano (MCL), percloroetileno (PER)
Alcanos	N-pentano, N-hexano, n-heptano, ciclohexano

Existem dois parâmetros essenciais nos solventes regenerados que são controlados durante todo o processo de recuperação:

- O teor de água, quantificado pelo método de Karl-Fischer, que indica a percentagem mássica de água presente no solvente. Os padrões de qualidade da empresa quantificam o máximo de teor de água em 2% (m/m) no solvente regenerado final.
- O teor de cor, quantificado pela escala Pt-Co/APHA/Hazen. Este parâmetro não poderá exceder os 10 HU no solvente regenerado final, com risco de ter de ser novamente destilado ou ter o seu valor comercial decrescido, envolvendo perdas à empresa. De salientar que este critério varia conforme o tipo de solvente regenerado

2. A problemática da cor e do odor nos solventes regenerados

Neste capítulo serão apresentados de forma mais explícita, os problemas encarados pela EGEO Solventes ao nível do ganho da cor e do aroma desagradável e forte de alguns solventes regenerados e existentes em *stock*, o que não permite a sua utilização e inibe a sua comercialização.

2.1 – O problema da cor nos solventes regenerados

No processo da EGEO Solventes, a fase de armazenamento tem-se evidenciado como a mais crítica a nível da problemática da cor. Depois de destilado e armazenado em contentores previamente lavados, o solvente tem tendência a ganhar cor, ou seja passa de uma cor transparente para tons amarelados, o que leva a um decréscimo do seu valor comercial. A principal razão considerada para a existência destas alterações cromáticas no solvente regenerado é a exposição do solvente, depois de armazenado em contentores, à luz solar.

Na maioria dos solventes regenerados pela EGEO Solventes, a cor quantificada de acordo com a escala de Pt-Co/APHA/HAZEN não deverá exceder as 10 HU (unidades de Hazen), tal como já foi referido.

Ao nível das tecnologias de remoção da cor existem fundamentalmente duas formas de atuar: a primeira passa pela remoção do composto cromóforo, por processos de separação como a adsorção ou a destilação, enquanto o segundo, consiste na neutralização ou degradação do composto cromóforo com recurso a produtos químicos, biológicos ou por radiação.

Na EGEO Solventes, o problema tem sido essencialmente resolvido com processos de destilação, uma vez que os compostos cromóforos apresentam uma temperatura de ebulição mais elevada do que a temperatura utilizada na destilação, ficando assim retido nos resíduos. Outrora na EGEO Solventes, foi ainda utilizado um agente químico para estabilização da cor dos solventes regenerados, tendo sido posteriormente este tratamento descartado por falta de resultados concretos.

Tendo em conta as estratégias até agora adotadas pela EGEO Solventes para remoção da cor dos solventes regenerados, torna-se possível inferir que a origem mais provável para o aparecimento da cor sejam as reações químicas catalisadas na presença de luz e/ou ar e que poderão ser pontualmente resolvidas com a adição de produtos químicos (antioxidantes), também já utilizado na EGEO Solventes.

As reações de formação de compostos cromóforos são de origem radicalar porque as reações de degradação de compostos orgânicos, na sua maioria envolvem etapas onde existem a formação de radicais livres, essencialmente nas reações radicalares catalisadas por luz solar (Vieira, 2012).

Tendo em conta a discussão anterior, torna-se possível prever que a adição de agentes antioxidantes poderá ser benéfico para a estabilização da cor após o solvente regenerado ser armazenado, na medida em que poderão inibir a ocorrência destas reações radicalares.

2.1.1 – Reações radiculares

Os radicais são fragmentos moleculares que contêm um ou mais elétrons desemparelhados. Estas espécies químicas neutras têm um tempo de vida invulgarmente curto e são extremamente reativas (McMurry, 1992). Um radical pode atingir a camada de valência de um octeto de várias formas, por exemplo um radical pode extrair um átomo de outra molécula deixando dessa forma para trás um novo radical (Figura 2). O resultante desta extração por parte do radical chama-se reação radicalar de substituição.

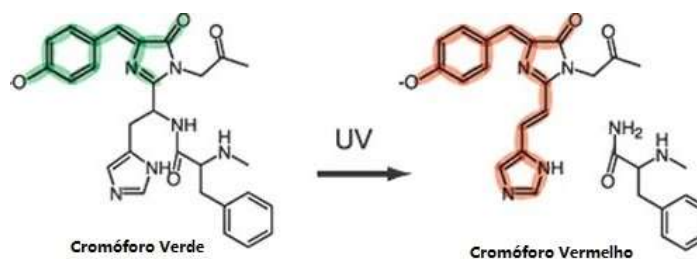


Figura 2- Composto cromóforo quando sujeito a luz solar.

Por outro lado, um radical reativo poderá ligar-se a um alceno (Figura 3), o radical quebrará a ligação dupla do alceno retirando um dos elétrons de forma a criar um novo radical. Esta reação é denominada de reação radicalar de adição (Destro, 2015).

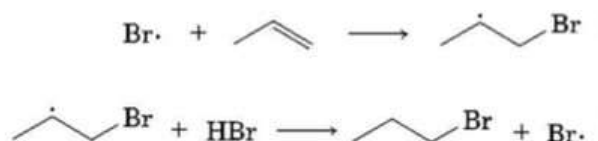


Figura 3 - Halogenação do Bromo por reação radicalar de adição.

Nas reações radiculares são distinguidas três fases distintas: iniciação, propagação e terminação (Figura 4). A etapa de iniciação envolve reações elementares que produzem o radical que poderá participar na etapa de propagação. A sequência de propagação consiste no local onde os produtos desejados são formados em duas ou mais reações que têm como produto um radical que servirá como reagente em outro passo da sequência. Os radicais são destruídos na fase de terminação que tem como produtos não radicais, formados por acoplamento radical-radical e por reações de desproporcionamento (Moss, et al., 2015).

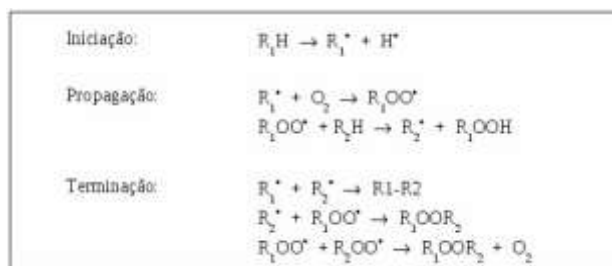


Figura 4- Etapas distintas das reações radicalares

Os fótons de energia absorvidos pelos compostos cromóforos elevam o seu nível de energia. Assim, o cromóforo fica num estado excitado e deverá perder a energia que tem em excesso para se tornar novamente estável.

O cromóforo poderá libertar o excesso de energia em forma de calor, fluorescência, ou foto-fluorescência, ou pode ver a sua energia ser transferida para outra molécula. A degradação de polímeros resulta de uma libertação de energia através da quebra de ligações moleculares (fotólise) e a formação de radicais livres (espécies altamente reativas com um eletrão desemparelhado). Radicais livres de polipropileno, hidróxidos ou hidroperóxidos podem ser formados, participando em reações de oxidação.

A reação em cadeia de radicais livres desencadeia-se pela formação de radicais livres no composto cromóforo que absorve radiação, estes radicais livres reagem depois com outras moléculas produzindo novos radicais livres como hidroxilo, alcóxido e peróxido (propagação). Por exemplo, os hidroperóxidos são altamente suscetíveis a foto degradação e a decompõem-se facilmente em radicais livres, produzindo a cisão da cadeia, o que leva a perda de funções mecânicas (Maier, et al., 1998).

2.1.2 – Antioxidantes

As reações radicalares, como o próprio nome indica, consistem em reações que envolvem radicais, sendo o termo “antioxidante” referente a qualquer substância que iniba uma reação com radicais livres. Em sistemas naturais, as reações radicalares iniciam-se geralmente com a quebra de ligações oxigénio-oxigénio de um peróxido, por esta ser uma ligação relativamente fraca. (Baskin, et al., 1997).

No decorrer da atividade laboratorial desenvolvida no âmbito do estágio foram testados dois antioxidantes: galato de propilo (antioxidante primário) e o ácido cítrico (antioxidante secundário). Podem considerar-se antioxidantes primários, aqueles que neutralizam radicais livres por doação de um átomo de hidrogénio ou pelo mecanismo de transferência de um único eletrão (Figura 5). O galato de propilo é um dos antioxidantes alimentares mais utilizados e constitui um componente de várias misturas de antioxidantes (Madhavi, et al., 1995).

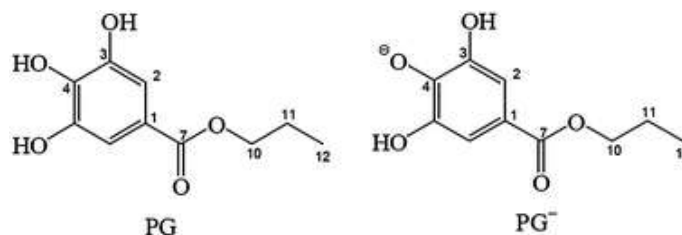


Figura 5- Galato de Propilo antes e depois da cedência de um dos seus hidrogénios a um radical livre. (Badhani, et al., 2015)

O ácido cítrico enquadra-se nos antioxidantes secundários, que neutralizam processos de catálise prooxidante, e que incluem quelantes de iões metálicos pro-oxidantes (Figura 6) (Shahidi, 2015).

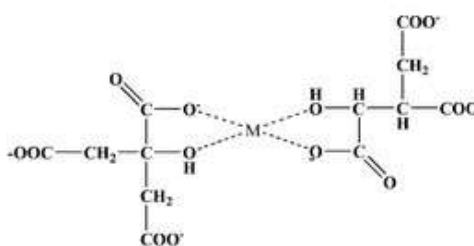


Figura 6- Mecanismo quelante do ácido cítrico. (Tian, et al., 2013)

2.1.3 – O DPPH como avaliador da capacidade oxidativa

O composto 2,2-difenil-1-picril-hidrazilo, também conhecido por DPPH, é um radical livre estável em soluções orgânicas, sendo largamente utilizado para avaliar o potencial que um antioxidante tem de evitar a oxidação. Na presença de moléculas de antioxidante na amostra, este radical é reduzido, traduzindo desta forma a capacidade antioxidante de um composto.

O método do DPPH é empregue como forma de verificar a capacidade antioxidante de uma determinada substância em sequestrar o radical DPPH reduzindo-o a hidrazina. Na literatura, o pico no espectro do radical DPPH surge com um valor compreendido entre os 515 e os 520 nm (Charles, 2012) (Bartosz, 2013). A variação da absorvância registada a 520 nm, devido à reação com o composto em análise permite quantificar a capacidade antioxidante da amostra (através da equação 1, que será posteriormente apresentada). No caso dos solventes regenerados em estudo, o DPPH foi utilizado para verificar a presença de compostos com propriedades antioxidantes na sua composição. Através dos resultados obtidos é possível verificar que quanto menor for a variação de absorvância registada na amostra, maior será a capacidade antioxidante do produto analisado, ou seja, menor será a degradação prevista através da oxidação. Este método é largamente utilizado devido à sua simplicidade e rapidez de execução, sendo aplicado essencialmente para avaliar a atividade do antioxidante de várias amostras (Papadopoulos, 2008). O radical DPPH com uma cor violeta intensa recebe um próton do antioxidante e fica com um tom amarelado, formando assim espécies de DPPH protonadas (Figura 7). O mecanismo da reação de antioxidantes com recurso ao radical DPPH está representado na figura 7.

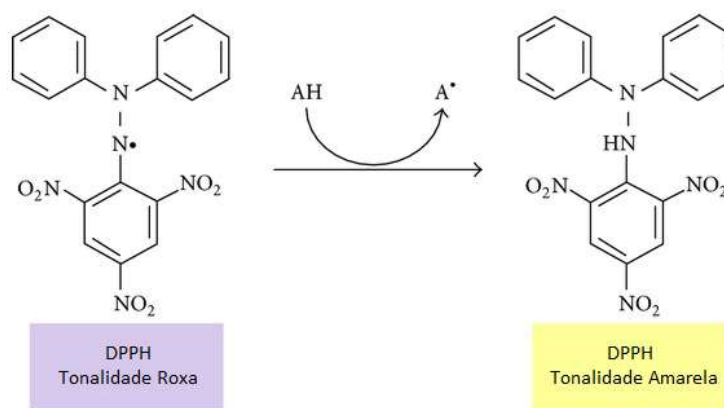


Figura 7- Registro de atividade antioxidante pelo Método do DPPH. (Teixeira, et al., 2013)

Através do conhecimento do método do DPPH, bem como da sua aplicabilidade para a problemática abordada nos solventes regenerados, torna-se possível determinar a capacidade oxidativa das amostras regeneradas, ou seja, a quantidade de DPPH reduzida ao longo de um certo período de tempo através da equação seguinte (LaMoreaux, et al., 2011).

$$\% \text{ Inibição} = \frac{\text{Absorvância}_{\text{branco}} - \text{Absorvância}_{\text{amostra}}}{\text{Absorvância}_{\text{branco}}} \quad (1)$$

, Onde *Absorvância* representa a absorvância registrada no comprimento de onda em causa.

Obtendo a percentagem de inibição através da equação 1, torna-se possível calcular a quantidade de antioxidante a adicionar ao solvente a tratar, recorrendo-se aos gráficos construídos para cada um dos doseamentos. Os gráficos, que serão apresentados posteriormente neste relatório foram construídos diluindo várias soluções “mãe” de compostos antioxidantes. As várias diluições preparadas permitiram, depois de adicionada a solução de DPPH com concentração 0,20 mM, calcular as percentagens de inibição respetivas para cada solução.

2.2 - O problema do odor nos solventes

Grande parte dos solventes tem um cheiro característico dependente da sua composição. Na sua generalidade são odores suportáveis e por vezes até agradáveis mas, em certos casos, o odor de um solvente regenerado poderá ser desagradável e bastante agressivo para o sistema olfativo.

Na EGEO Solventes esta problemática reflete-se sobretudo nos solventes ECOSOLVE BTAC (quando contaminado com ácido píválico) e ECOSOLVE ISA. A ocorrência deste problema condiciona claramente o seu valor comercial. O ECOSOLVE BTAC é constituído essencialmente por um composto de acetato de butilo e é proveniente da indústria farmacêutica. Na literatura é referido que o acetato de butilo tem usualmente um cheiro agradável, fazendo lembrar o aroma a maçã (Copestake, et al., 2005). A contaminação por ácido píválico prevê-se que seja o principal responsável por provocar no solvente um cheiro

intenso e desagradável. O ECOSOLVE ISA é composto essencialmente por álcool isoamílico, sendo este componente considerado perigoso quando inalado (Proctor, et al., 1991).

2.2.1 – Neutralização do aroma do ECOSOLVE ISA com recurso a bicarbonato de sódio.

O bicarbonato de sódio é um pó branco, solúvel em água e inodoro. A variedade de usos para o bicarbonato de sódio é imensa: em ambiente doméstico é utilizado para limpezas, para culinária ou para tratar pequenos problemas de saúde que possam surgir, tais como queimaduras solares ou picadas de insetos (Stanway, 2012).

No meio laboral poderá ser usado em extintores de incêndio ou no controlo de crescimento de fungos na agricultura. O bicarbonato é também conhecido por ser um excelente desodorizante em pó devido à sua capacidade de neutralizar a acidez e maus odores causados pela presença de suor (Baran, et al., 1998).

Uma solução de água com bicarbonato tem uma natureza ligeiramente básica o que promove a capacidade para combater maus odores provocados pela acidez, mas também mau cheiro proveniente do metabolismo de fungos que vivem em ambiente ácido (Florios, 2014). Considerando as características deste composto químico testou-se a possibilidade do bicarbonato remover ou atenuar os odores fortes do solvente ECOSOLVE ISA.

2.2.2 – Esterificação de Fischer

Os alimentos industrializados vêm usualmente rotulados com “aromas artificiais” como um dos principais componentes. Estes aromas artificiais são misturas químicas que pretendem imitar aromas naturais (Ramsden, 1985). Qualquer aroma natural é bastante complexo, contendo na sua composição dezenas e até centenas de substâncias químicas. Muitos destes componentes são chamados de ésteres que ao interagirem entre si, criam o aroma.

Como abordado anteriormente, a EGEO Solventes depara-se com a problemática do odor no ECOSOLVE ISA, sendo essencialmente constituído por álcool isoamílico. Este álcool evidencia-se como elemento fulcral para a produção de acetato de isoamila, tendo sido o processo de esterificação de Fischer estudado e testado à escala laboratorial com o álcool isoamílico presente no ECOSOLVE ISA. O acetato de isoamila (éster) é utilizado industrialmente para a recriação do aroma a banana (Nations, 1999).

Este éster pode ser sintetizado pelo aquecimento de um ácido carboxílico (ácido acético glacial) na presença do álcool isoamílico (apresenta um ponto de ebulição de cerca de 131°C), utilizando ácido sulfúrico como catalisador da reação. Assim, a mistura é levada a aquecimento e deixada em refluxo durante um tempo que poderá variar entre 45 a 60 minutos. Findo o processo reacional, o isolamento do éster consiste na lavagem da mistura com água e uma solução de bicarbonato de sódio. Esta adição proporciona a extração de substâncias, tais como produtos de reação, água e bicarbonato de sódio presentes no meio. Terminado o processo de extração, o acetato de isoamila poderá ser purificado através de uma destilação fracionada.

Verifica-se que estamos perante uma reação de equilíbrio uma vez que alcançado o

equilíbrio ainda restarão quantidades consideráveis dos respectivos componentes iniciais (ácido acético e álcool isoamílico) misturados com os produtos da reação (acetato de isoamila e água). No entanto, poderá facultar-se a formação de mais produto com a adição em excesso de um dos reagentes. Usualmente é utilizado o mais barato e mais fácil de extrair da mistura reacional.

Na tentativa de obter acetato de isoamila mais puro e com um aroma menos ácido e sintetizado foi também utilizado álcool isoamílico purificado, obtido por destilação fracionada. Esta purificação foi feita com recurso a uma destilação fracionada, onde foram registados os intervalos de temperatura em que cada componente do solvente poderia ser extraído. O álcool isoamílico purificado foi sujeito ao processo de esterificação da forma descrita anteriormente, tendo a amostra de acetato de isoamila obtida no final um melhor aroma e uma composição mais pura do éster em questão. Com esta abordagem poderá não só ser obtido um éster mais puro, caso seja a abordagem adotada para rentabilização do ECOSOLVE ISA, como também isolar outros compostos presentes no solvente, como a benzina e o álcool isopropílico (IPA), utilizados na composição de outros grupos de solventes.

2.2.3 – Neutralização do ácido píválico presente no ECOSOLVE BTAC

O processo da EGEO Solventes é baseado na separação/recuperação de produtos por destilação simples ou fracionada auxiliada por vácuo. Este método permite a separação de compostos orgânicos com recurso aos pontos de ebulição dos componentes das misturas.

No entanto, existe uma propriedade que condiciona este método, mesmo que os pontos de ebulição sejam afastados, a pressão de vapor. Esta propriedade é dependente da temperatura e expressa a tendência que um líquido tem de se vaporizar até atingir equilíbrio termodinâmico com a fase de vapor.



Figura 8 - Reação de um ácido carboxílico com amoníaco e posterior formação do sal de amónia. (Fernández, 2014)

Na EGEO Solventes existe um tipo de resíduo proveniente da indústria farmacêutica cujo teor de compostos valorizáveis é elevado, mas que se encontram contaminados por compostos com elevada pressão de vapor o que condiciona a sua recuperação/separação por destilação.

O produto abordado é uma mistura com elevada percentagem de acetato de butilo mas que se encontra contaminada com ácido píválico. O problema desta mistura baseia-se no seu mau odor e na sua elevada acidez.

Ensaio anteriores realizados na EGEO Solventes indicavam que a problemática do odor desta mistura seria resolvida com recurso a reação ácido-base. Como o próprio nome indica é uma reação entre um ácido e uma base, onde se obtém um sal e água (Figura 8). Para tal, ao ácido píválico que se quer neutralizar, fizeram-se ensaios com uma base forte (hidróxido de potássio) e com uma base fraca (amoníaco). A eficácia do tratamento foi

comprovada com a quantificação dos contaminantes da mistura através de cromatografia gasosa. A escolha do uso de uma base orgânica mais fraca como componente de neutralização incidiu no amoníaco por permitir uma interação mais rápida com o ácido pivalico (ácido carboxílico).

Verificou-se que ao misturar os reagentes, a temperatura da mistura se elevava bastante, levando a ponderar novas vertentes neste processo – a formação de amidas. É sabido que a mistura de um ácido carboxílico (ácido pivalico) com amoníaco leva à formação de amidas quando a reação se estabelece a temperaturas mais elevadas. Assim, com a elevação da temperatura, as condições de reação levam a que exista um ataque nucleófilo que proporcionará a formação da amida. Este processo é descrito em três etapas – a adição do amoníaco ao grupo carboxílico; o equilíbrio ácido-base que transformará o grupo -OH num grupo de saída e a eliminação de água (Newton, et al., 2009). Este processo está representado na figura 9.

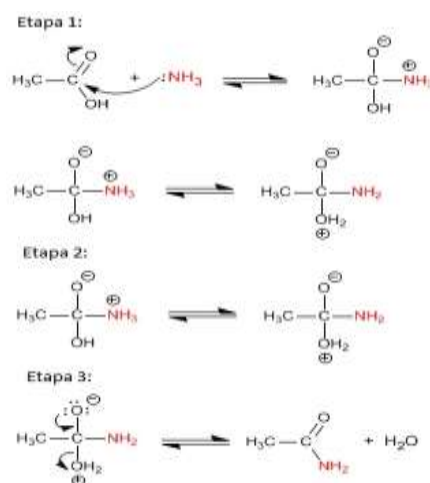


Figura 9 - Etapas da reação ácido-base de um ácido carboxílico com amoníaco e posterior formação da amida correspondente. (Fernández, 2014)

A amida proveniente da reação do ácido pivalico com o amoníaco nestas condições denomina-se por trimetilacetamida, ou mais comumente pivalamida, cuja estrutura molecular está apresentada na figura 10. Esta amida é essencialmente utilizada para investigações bioquímicas proteónicas, ou seja que envolvem proteínas.



Figura 10 - Estrutura 3D da pivalamida. Legenda: hidrogénios a branco, carbonos a preto, oxigénio a vermelho e azoto a azul.

3. Procedimento experimental

Neste capítulo apresentam-se os resultados das várias atividades experimentais realizadas ao longo do estágio, bem como os resultados relevantes para a compreensão de todos os métodos descritos. Encontram-se, ainda, descritos os procedimentos que foram utilizados durante a execução experimental dos trabalhos.

3.1 – Materiais e reagentes utilizados

De seguida encontram-se apresentados equipamentos e reagentes utilizados durante as atividades experimentais, tanto referentes às abordagens para solucionar o problema da cor como para a resolução do problema dos aromas nos solventes em *stock*.

Materiais e equipamentos:

- GC-FID - SRI 8610C; Coluna Carbowax 30 m, 0,32 mm diâmetro interior; espessura do filme 0,5 μm .
- Balanças: Mettler Toledo ME204 (erro máximo 0,39 mg) e Scaltec SBA41 (erro máximo 1,1 mg)
- Espectrofotómetro da marca Analytikjena, modelo Specord 50 plus;
- Balões de destilação de 250mL e 500mL
- Coluna de enchimento (anéis de Raschig);
- Matrizes esféricos de 20 mL
- Seringas de 4 mL, 6 mL e 10 mL;

Reagentes:

- Ácido acético glacial; Panreac a 99,7%
- Ácido sulfúrico, Fluka a 95 – 97%;
- Solventes oriundos da EGEO Solventes
- Bicarbonato de sódio comercial;
- Soda cáustica, Akzo nobel;
- Galato de propilo, fornecidos pela EGEO Solventes;
- Ácido cítrico, fornecido pela EGEO Solventes;
- DPPH - Sigma-Aldrich a $\geq 90\%$.

3.2 – Desenvolvimento do método do DPPH para avaliar a capacidade oxidativa dos solventes regenerados

No presente subcapítulo apresenta-se a metodologia utilizada para avaliar a progressão dos tons amarelados de vários solventes ao longo do tempo. Serão descritos os procedimentos necessários para a implementação e avaliação do método de doseamento de antioxidantes em solventes recuperados com recurso ao DPPH, de forma a prevenir o aparecimento da cor. Foi utilizado DPPH como reagente para avaliação da capacidade antioxidante. Os antioxidantes usados no presente estudo foram o galato de propilo (antioxidante primário) e o ácido cítrico (antioxidante secundário).

3.2.1 – Seleção do comprimento de onda a utilizar no método DPPH

Como forma de confirmar se o valor referido na literatura de 515 nm corresponderia ao comprimento de onda máximo do pico característico do DPPH, foi feito o espectro de uma solução por varrimento espectral de 400-800 nm (ver figura 11). Foi utilizada uma solução de DPPH com uma concentração de 20 mM.

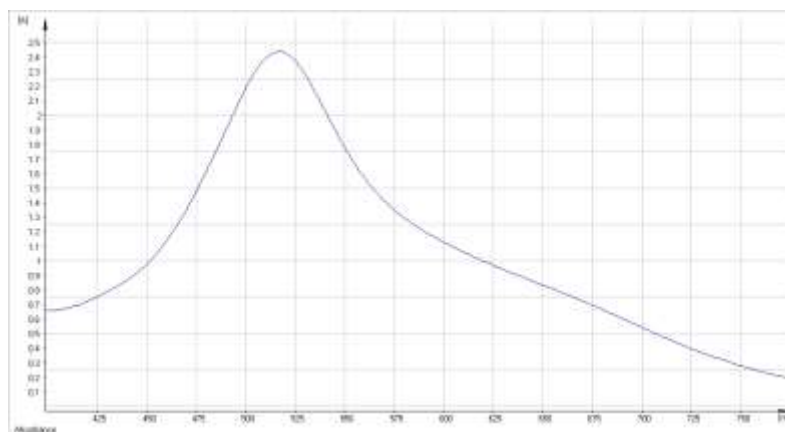


Figura 11- Varrimento espectral do DPPH com o registo do pico de absorvância característico.

Torna-se possível verificar na figura 11, que o pico de absorvância do DPPH se regista entre os 515 e os 517 nm no espectrofotómetro utilizado, tendo ficado, desta forma, confirmado o valor referido na bibliografia, pelo que o comprimento de onda selecionado na quantificação da capacidade antioxidante foi de 515 nm.

3.2.2 – Elaboração da curva de calibração do método DPPH

Com vista a construir a curva de calibração a utilizar no método DPPH, foi preparada uma solução “mãe” com 0,8216 mM de DPPH em etanol a 99,9%. Posteriormente, com recurso a uma pipeta, foram transferidos vários volumes da solução “mãe” de DPPH em etanol absoluto para diferentes balões volumétricos de forma a preparar diversas soluções de concentrações distintas por diluição. Estas soluções foram homogeneizadas, sendo de seguida, determinadas as suas absorvâncias a 515 nm no espectrofotómetro (*Specord 50 Plus*).

Assim, registaram-se as absorvâncias a 515 nm para várias soluções de DPPH em etanol absoluto com diferentes concentrações, tendo-se construído a curva que se apresenta na figura 12. Esta curva foi construída para determinar o limite da linearidade, ou seja, o limite da concentração de DPPH para o qual a lei de Beer-Lambert é válida. Verificou-se que para concentrações superiores a 0,20 mM existe um desvio à Lei de Beer-Lambert, pelo que deixa de existir proporcionalidade entre a absorvância e a concentração da solução. Uma explicação mais vasta da Lei de Beer-Lambert será apresentada no anexo 1.

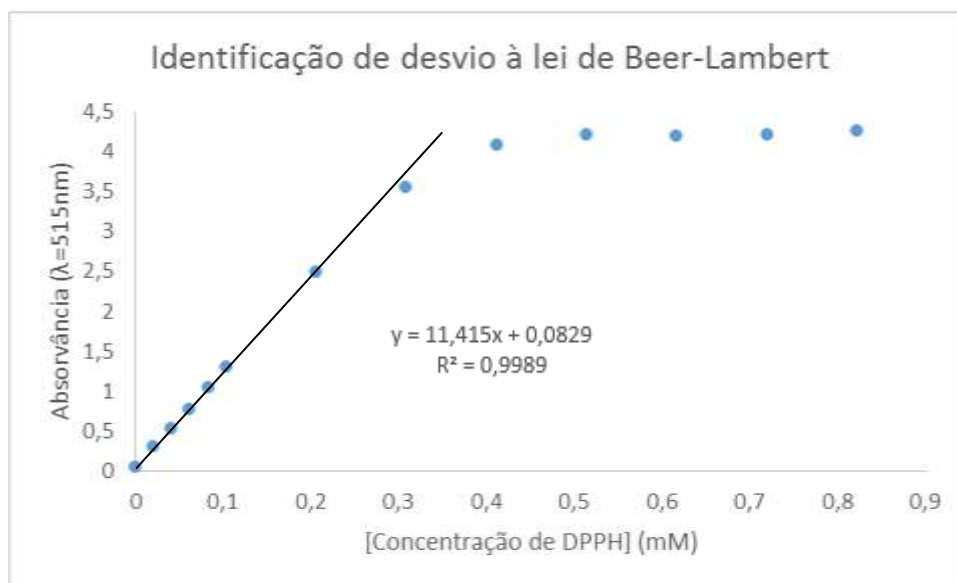


Figura 12- Absorvâncias registadas para as várias soluções de DPPH preparadas com diferentes concentrações com a ilustração do desvio negativo à lei de Beer-Lambert.

Note-se que é importante conhecer a faixa de concentrações em que ocorre, caso ocorra, um desvio significativo à lei de Beer-Lambert. Esta é uma das razões porque não se deve extrapolar os resultados de uma curva de calibração para o cálculo da concentração de uma amostra, caso o valor das absorvâncias não se encontre dentro dos limites dos valores da absorvância (Damasceno, 2014).

O desvio negativo à lei de Beer-Lambert ocorre para concentrações superiores a 0,20 mM de DPPH, até este valor de concentração o comportamento é linear. Assim, ajustou-se uma reta como forma de comprovar a linearidade até ao valor mencionado. Esta reta tomou os valores apresentados na Figura 12. Desta forma, a concentração máxima de DPPH a utilizar para a reação deverá ser de 0,20 mM.

Foi previamente definido o volume de solução de DPPH que deveria ser colocado em cada frasco onde ocorreria a reação deste composto com o solvente a testar, com vista a avaliar o potencial que o antioxidante em análise possui de evitar a oxidação. Note-se que, teve de ser tido em conta a capacidade do material disponível, tendo sido escolhido um volume total de 4 mL, resultante da adição de 3 mL de amostra e 1 mL da solução de DPPH. Foi também importante a definição da concentração máxima de DPPH passível de estar em solução atendendo à gama de aplicação da curva de calibração desenvolvida (concentração

máxima de 0,20 mM). Tendo em conta que a solução "mãe" de DPPH preparada deveria ter uma concentração de 0,8216 mM, havia necessidade de fazer uma diluição mínima de 1:4.

3.2.3 – Construção das curvas de inibição relativas aos agentes antioxidantes

Como forma de testar a capacidade dos antioxidantes em evitar a oxidação dos solventes, foi utilizado o método de DPPH, tal como já foi referido anteriormente, que é vastamente usado para determinação da capacidade oxidante de soluções.

Para testar se o método de doseamento do antioxidante era viável, foram criados procedimentos que permitiriam testar a sua funcionalidade. Assim, neste subcapítulo serão apresentados os resultados obtidos para a construção das curvas de inibição dos dois antioxidantes utilizados, o galato de propilo e o ácido cítrico, bem como as concentrações das soluções "mãe" utilizadas e outros cálculos necessários ao teste deste método.

Inicialmente, foram preparadas as soluções em etanol absoluto de galato de propilo, ácido cítrico e de DPPH, com as concentrações apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 - Concentrações das soluções de antioxidantes utilizados durante a atividade laboratorial.

Soluto	Origem	Concentração
DPPH	Sigma-Aldrich M=394,32 g/mol 90%	(0,822 ± 0,0005) mM
Galato de propilo	Stock na EGEO Solventes	(20,450 ± 0.0005) µM
Ácido Cítrico	Stock na EGEO Solventes	(670,00 ± 0,005) mM

Para a construção das curvas de inibição pelos antioxidantes, procedeu-se à transferência de diferentes volumes de cada solução "mãe" do antioxidante para frascos devidamente identificados e foi adicionado etanol absoluto até perfazer o volume definido anteriormente (3 mL). A cada um dos frascos foi adicionado 1 mL da solução de DPPH, de forma a perfazer os 4 mL estipulados inicialmente para que a concentração de DPPH fosse de 0,20 mM. Depois da adição de DPPH, a solução foi homogeneizada e a contagem do tempo foi iniciada. Ao fim de 30 minutos de reação, as absorvâncias de cada um dos frascos foram medidas no espectrofotómetro a 515 nm.

Além das soluções mencionadas anteriormente, foi ainda necessário preparar duas outras soluções, uma com 70% (v/v) de solução com 20 µM de galato de propilo e 30% (v/v) de uma solução com 670 mM de ácido cítrico e uma outra com 85% (v/v) de solução com 20 µM de galato de propilo e 15% (v/v) de uma solução com 670 mM. A preparação destas soluções com os dois antioxidantes teve como objetivo testar a eficácia da adição de um

antioxidante primário e um antioxidante secundário em simultâneo para controlo do amarelecimento dos solventes regenerados.

Tabela 4 - Composição das misturas de antioxidantes utilizados nas atividades experimentais (% v/v).

Composição (% v/v)	
Galato de propilo (PG)	Ácido cítrico (AC)
70	30
85	15

Durante os ensaios laboratoriais foram testados três métodos diferentes para adição aos solventes, sendo estes: apenas galato de propilo como antioxidante e tratamentos com galato de propilo e ácido cítrico em simultâneo com duas proporções diferentes.

Como forma de identificar o doseamento indicado de antioxidantes a aplicar às amostras foram criados três gráficos que permitiriam a previsão do doseamento dependendo do resultado da percentagem de inibição do teste com DPPH. Para esta representação foi utilizado o método do DPPH em várias misturas com concentrações diferentes de antioxidantes. Estas foram obtidas através de várias diluições a partir das soluções “mãe” de antioxidantes preparadas anteriormente. Assim, foi possível o cálculo da percentagem de inibição respetiva para cada uma das concentrações utilizadas (com recurso à equação 1) e a própria construção da curva de calibração. Utilizando a percentagem de inibição calculada para as amostras de solventes foi possível calcular a quantidade do antioxidante ou mistura de antioxidantes a dosear, relacionando (no respetivo gráfico) a percentagem de inibição obtida da amostra com a concentração de antioxidante respetiva.



Figura 13- Reta de calibração da solução com apenas galato de propilo vs. % Inibição



Figura 14- Reta de calibração de uma mistura de galato de propilo (70% v/v) e ácido cítrico vs. % Inibição



Figura 15- Reta de calibração de uma mistura de galato de propilo (85% v/v) e ácido cítrico vs. % Inibição

Consoante o valor de concentração obtido pela percentagem de inibição, pela figura correspondente ao tratamento a efetuar, tornou-se possível saber as quantidades precisas de antioxidantes a adicionar às amostras (consideraram-se volumes de 200 mL). De salientar que este método de doseamento foi utilizado em qualquer tipo dos solventes regenerados pela

empresa, entre os quais constam o ECOSOLVE 01, ECOSOLVE VR2, ECOSOLVE MET, ECOSOLVE 02, ECOSOLVE 09C E ECOSOLVE ACE.

Tabela 5 - Resultados obtidos para o doseamento dos solventes testados com os três métodos distintos.

Adição de Galato de Propilo					
Amostra	Absorvância	%Inibição	[PG] μM	PG (mg)	Ácido Cítrico (g)
ECOSOLVE 01	1,697	22,690	6,250	0,265	-
ECOSOLVE MET	1,811	17,488	4,600	0,195	-
ECOSOLVE 02	2,088	4,870	1,000	0,042	-
Adição de Galato de Propilo (70% (v/v)) + Ácido Cítrico (30% (v/v))					
Amostra	Absorvância	%Inibição	[PG] μM	PG (mg)	Ácido Cítrico (g)
ECOSOLVE 01	2,129	3,034	0,150	0,006	0,170
ECOSOLVE VR2	0,790	64,008	17,600	0,747	19,918
ECOSOLVE MET	2,224	-1,303	-	-	-
ECOSOLVE 02	2,088	4,870	0,300	0,013	0,340
ECOSOLVE 09C	0,143	93,921	25,560	5,424	143,482
ECOSOLVE ACE	2,426	-2,862	-	-	-
Adição de Galato de Propilo (85% (v/v)) e Ácido Cítrico (15% (v/v))					
Amostra	Absorvância	%Inibição	[PG] μM	PG (mg)	Ácido Cítrico (g)
ECOSOLVE 01	2,129	3,034	1,000	0,042	0,466
ECOSOLVE VR2	0,790	64,008	19,600	0,832	9,140
ECOSOLVE MET	2,224	-1,303	-	-	-
ECOSOLVE 02	2,088	4,870	1,900	0,081	0,886
ECOSOLVE 09C	0,143	93,921	28,784	6,108	67,114
ECOSOLVE ACE	2,426	-2,862	-	-	-

Geralmente a redução do DPPH a difenil-picril-hidrazina, de cor amarelada, é monitorizado pelo decréscimo da absorvância da solução, sendo assim é possível determinar a atividade antioxidante de um composto. Na tabela 5 encontram-se registados valores negativos para alguns dos solventes testados. O facto de serem registados valores negativos poderá estar relacionado com erros de medição ou pela incapacidade antioxidante das amostras testadas.

3.3 – Estudo de metodologia inibidora do desenvolvimento da cor em solventes regenerados

Neste subcapítulo serão descritos os tratamentos dos solventes com os antioxidantes e apresentados os resultados considerados relevantes.

3.3.1 – Teste de capacidade oxidativa para várias amostras ECOSOLVE 01

Primeiramente foram disponibilizadas várias amostras de solventes regenerados distintos, nas quais se procedeu à avaliação das percentagens de inibição correspondentes e foram

calculados o(s) doseamento(s) do(s) antioxidante(s), para cada um dos métodos estipulados com recurso às curvas de calibração anteriormente construídas. Desta forma, aplicaram-se os respetivos doseamentos para cada método, não se verificando ao longo do tempo nenhuma alteração significativa nas variantes de amostras tratadas e não tratadas, nomeadamente em termos de alteração da cor. Os resultados mostraram-se, assim, inconclusivos relativamente ao nível de fiabilidade dos métodos de doseamentos testados. Assim, conclui-se que, relativamente à degradação do solvente, embora exista a possibilidade teórica da sua ocorrência, tal facto não se verificou, mesmo nas amostras às quais não foram adicionados antioxidantes

Desta forma, pelos cálculos exemplificativos da primeira abordagem apresentados na tabela 5, verificou-se que o doseamento de ácido cítrico estipulado seria excessivo, uma vez que para uma quantidade de, por exemplo, 1000 L de ECOSOLVE 01 poderiam ter de ser adicionadas mais de 2000 gramas de ácido cítrico. A nível económico esta dosagem não se tornaria suportável, pelo que foi necessário efetuar alterações a nível das massas de ácido cítrico a aplicar no doseamento, nomeadamente reduzindo-se a sua quantidade para que este método fosse viável e rentável.

De seguida, e de forma a registar as diferenças de capacidade oxidativa entre várias amostras do mesmo tipo de solvente, foi realizado o teste de inibição em várias amostras de ECOSOLVE 01 regenerado proveniente de diversas produções anteriores. Com recurso a uma pipeta foram transferidos para vários frascos, devidamente identificados, 3 mL dos ECOSOLVE 01 existentes na EGEO Solventes. Depois foi adicionado a cada um dos frascos 1 mL da solução de DPPH, sendo a solução seguidamente homogeneizada, deixando-se ocorrer a reação durante 30 minutos. Terminado o tempo de reação foram medidos e registados os valores de absorvância para cada uma das amostras preparadas a 515 nm. Foi verificado que a percentagem de atividade antioxidante foi diferente para cada uma das amostras de solventes testados tal como era expectável (figura 16), evidenciando como problemática maior a questão da estabilização da cor, devido à dificuldade real em controlar os solventes regenerados, possivelmente devido à existência de reações fotolíticas. A extensa panóplia de substâncias químicas contidas em cada solvente conduz a diferentes variações de composição dentro da própria classe de solventes regenerados, ainda que dentro dos padrões de qualidade estabelecidos pela empresa para esse mesmo solvente, podendo deste modo constituir outra importante variável a ter em conta. Através da metodologia anteriormente apresentada, foram verificados os resultados do teste de inibição e de doseamento dos solventes obtidos para as várias amostras de ECOSOLVE 01, que se encontram explicitados na tabela 6. De realçar que os números de identificação das amostras (229, 420, 546, 647, 690, 771) são o término do número de identificação de cada amostra na empresa e a data apresentada corresponde à data de produção do respetivo lote de ECOSOLVE 01, não tendo sido alterados para melhor compreensão dos resultados obtidos.



Figura 16 - Percentagens de inibição segundo o método de DPPH para as várias amostras de ECOSOLVE 01 fornecidas pela EGEO Solventes

Na tabela 6 encontram-se apresentadas as quantidades a pesar de ambos os antioxidantes. Neste doseamento já foi considerado o ajuste de massa a adicionar de ácido cítrico pois, a quantidade anteriormente calculada em larga escala não era praticável. Assim, com recurso ao mesmo método de doseamento foi testada a redução da quantidade de ácido cítrico a usar em cada doseamento. Nesta alteração de doseamento foi considerada a opinião de vários colaboradores da EGEO Solventes que outrora já tinham lidado com a adição de ácido cítrico nos solventes regenerados.

Tabela 6 - Parâmetros referentes à utilização do método de DPPH nas várias amostras fornecidas pela EGEO Solventes, doseamento e análises realizadas a 17 de Novembro de 2015.

Amostra	Data	Absorvância	% Inibição	Massa de galato de propilo (mg)	Ácido Cítrico a Pesar (mg)
229	04-03-15	1,746	27,524	0,270	7,271
420	24-04-15	2,225	7,614	0,100	2,780
546	20-05-15	1,835	23,825	0,280	7,340
647	25-06-15	2,023	16,025	0,180	4,720
690	02-07-15	2,084	13,480	0,140	3,780
771	20-07-15	1,884	21,778	0,260	6,960

Embora este teste envolvesse sempre o mesmo tipo de solvente, o ECOSOLVE 01, através dos resultados obtidos, constatou-se que para cada amostra a dosagem seria diferente, pois os valores de absorvância e as percentagens de inibição dos solventes provaram ser diferentes, podendo dever-se às variações de composição em cada tipo de ECOSOLVE. Assim, ganham notoriedade as variações de composição dos solventes na problemática da estabilização da sua cor. Uma medição de controlo efetuada posteriormente a estas amostras indicou que a probabilidade do início do processo oxidativo teria aumentado. Contudo, pela análise visual e medições pela escala de Hazen destas amostras, este incremento percentual não obteve resultados práticos, ou seja, não obteve incremento cromático. Após uma semana foi novamente realizado o teste de inibição para cada uma das amostras (tabela 7), verificando-se que, à exceção da amostra 420 do dia 24-04-2015, para todas as amostras houve um decréscimo da percentagem de inibição, revelando o sucesso da dosagem no final do tempo estipulado. Note-se que nenhuma das amostras adquiriu cor quando exposta à radiação solar, mantendo-se com uma coloração estável ao longo do tempo. De realce que este teste envolveu a comparação da atividade antioxidantes de diversos ECOSOLVE 01 ao longo do tempo, não existindo qualquer amostra de controlo.

Tabela 7 - Evolução da capacidade antioxidante das diversas amostras de ECOSOLVE 01 analisadas.

Amostra	Data de Produção	Percentagem Capacidade Antioxidante		
		17-11-2015	20-11-2015	24-11-2015
229	04-03-2015	27,524	34,353	24,335
420	24-04-2015	7,614	9,834	7,841
546	20-05-2015	23,825	26,229	16,674
647	25-06-2015	16,025	17,597	13,716
690	02-07-2015	13,480	14,931	10,816
771	20-07-2015	21,778	32,881	21,235

3.3.2 – Estudo do efeito do tempo em amostras doseadas pelos vários métodos

Depois de comprovadas as variações percentuais de inibição antioxidante em diversas amostras de ECOSOLVE 01, independentemente de ser o mesmo género de solvente, foi também testada a evolução da percentagem de inibição numa amostra de ECOSOLVE 01 com o decorrer do tempo depois de ter sido feito o doseamento segundo os vários métodos abordados anteriormente. Assim, neste subcapítulo apresentam-se os resultados da variação da percentagem de inibição de uma produção de ECOSOLVE 01 sujeita aos diversos doseamentos abordados anteriormente. Assim, efetuaram-se três experiências com doseamentos diferentes adicionados ao ECOSOLVE 01 tendo sido adicionado somente galato

de propilo num primeiro doseamento, e nos restantes dois doseamentos foram adicionadas proporções diferentes de galato de propilo com ácido cítrico, nomeadamente na proporção de 70% (v/v) de galato de propilo e 30% (v/v) de ácido cítrico num e no outro 85% (v/v) de galato de propilo e 15% (v/v) de ácido cítrico (tabela 8).

Tabela 8 - Determinação do doseamento das amostras pelos três métodos distintos para análise do efeito do tempo nas alterações cromáticas do solvente.

Amostra	Data	Abs.	Percentagem Inibição (%)	Galato de propilo (μM)	Galato de propilo (mg)	Ácido cítrico (mg)
Sem galato	17-11-2015	1,621	33,613	-	-	-
Só galato				10,345	0,549	-
Galato 70%				8,881	0,471	15,294
Galato 85%				10,811	0,574	6,302

As amostras foram expostas à luz solar durante vários dias, sendo analisadas periodicamente, não se verificando alterações visuais a nível da coloração. Foram evidenciadas alterações químicas, nomeadamente relativas à probabilidade da degradação do solvente, registadas pelas alterações de valor da sua atividade antioxidante. Estes resultados foram registados com recurso à leitura de absorvâncias no espectrofotómetro. Desta forma, uma amostra de controlo, sem qualquer tipo de adição permitiu comprovar se a adição de antioxidantes seria benéfica para a evolução da percentagem de inibição. Os resultados destas comparações estão representados na figura 17.

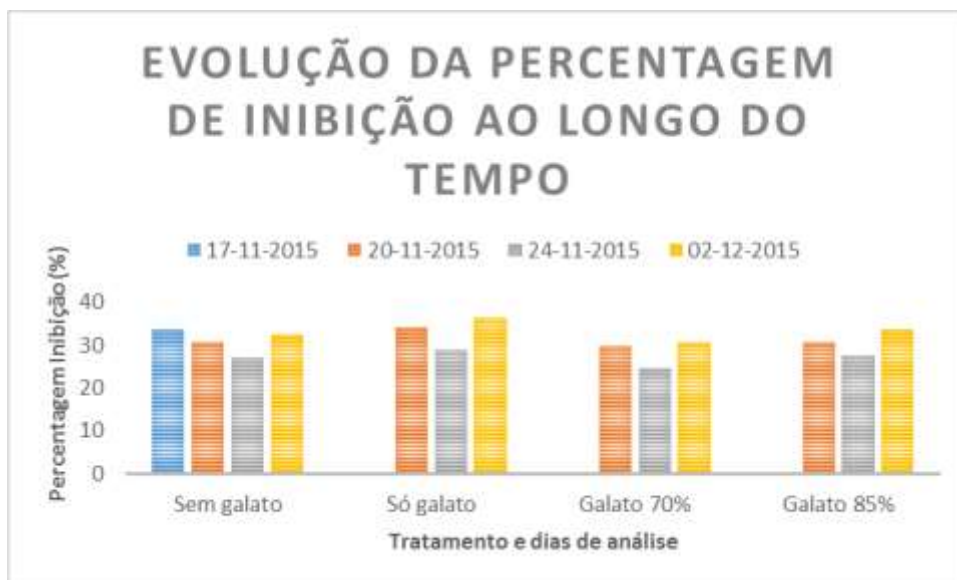


Figura 17- Evolução da percentagem de inibição numa amostra de ECOSOLVE 01 ao longo do tempo para os vários tratamentos abordados.

Como forma de determinar o doseamento mais viável e a estabilidade na resistência às reações fotolíticas, foi realizado um controlo a uma amostra de ECOSOLVE 01. Assim,

torna-se possível afirmar que o tratamento foi benéfico para a amostra no que diz respeito à percentagem de degradação, pelo menos até à última medição onde os valores chegaram mesmo a ultrapassar a percentagem de inibição inicial da amostra retirada do tanque, o que poderá indicar que ao longo do tempo a atividade de radicais livres não suplantará a adição de antioxidantes. Verificou-se, ainda, que o melhor valor obtido nesta atividade experimental foi com um doseamento de apenas galato de propilo ao fim de 15 dias. Através da análise visual e pela escala de Hazen verificou-se que nenhuma das amostras apresentou um acréscimo de cor notório em comparação com os outros doseamentos, encontrando-se assim, embora com ganho de cor diminuto, dentro dos parâmetros de cor requeridos pela EGEO Solventes.

Embora nenhuma das amostras tenha tido um acréscimo cromático, o aumento da percentagem de capacidade antioxidante na última análise poderá indiciar que os antioxidantes adicionados não tenham sido suplantados pelas reações fotolíticas quando o solvente foi exposto à luz solar, verificando-se que a quantidade de antioxidantes adicionados foi suficiente para inibir eficientemente os radicais presentes no solvente. Assim, pelo facto de a percentagem de inibição ter aumentado e não se ter verificado alterações cromáticas, permite concluir que a exposição à luz solar interferirá neste problema, mas também a composição química do solvente poderá ser um fator preponderante na resolução deste problema dado que em testes anteriores foi verificado a disparidade de resultados a e atividade antioxidante para solventes do mesmo tipo. Deste modo, ponderou se uma nova adição de antioxidantes com quantidades muito reduzidas de massa, contudo os recursos disponíveis no laboratório eram limitados. Embora fosse possível pesar massas reduzidas de antioxidante não era possível pesar com rigor as quantidades calculadas, sendo desta forma descartada esta possibilidade. Hipoteticamente, equacionou-se uma nova adição de antioxidantes com quantidades mais elevadas de solvente, mas uma vez que seria um tratamento mais dispendioso, excluiu-se esta hipótese em maior escala por não apresentar rentabilidade. O estudo do efeito da exposição à luz solar foi executado nas diversas amostras de solventes, submetendo-as a varrimentos espectrais oscilando entre os 190 nm e os 800 nm de comprimentos de onda, compreendidos na zona dos raios ultravioleta, bem como no espectro do visível, com o intuito de identificar qualquer tipo de cromóforo presente nos solventes. Assim, a partir do *stock* de produções prévias de ECOSOLVE 01 foram selecionadas amostras que desenvolveram cor e amostras que se mantiveram dentro dos parâmetros de cor especificados no controlo de qualidade da EGEO Solventes, tendo sido comparadas as varreduras espectrais das amostras de solventes regenerados em *stock* na presença ou ausência de incremento da cor por meio das varreduras espectrais elaboradas para as diversas amostras com adição de antioxidantes. Desta forma, compararam-se as absorvâncias obtidas através do varrimento espectral com as amostras dos solventes armazenados na EGEO Solventes que apresentaram alteração da cor e que mantiveram este parâmetro inalterado com o correspondente espectro de varrimento obtido com as amostras às quais foi adicionado antioxidante. Na figura 18 apresentam-se as curvas espectrais para cada uma das amostras selecionadas e é possível verificar a sobreposição das mesmas, comprovando a inexistência de picos espectrais na zona do visível para cada uma das amostras.

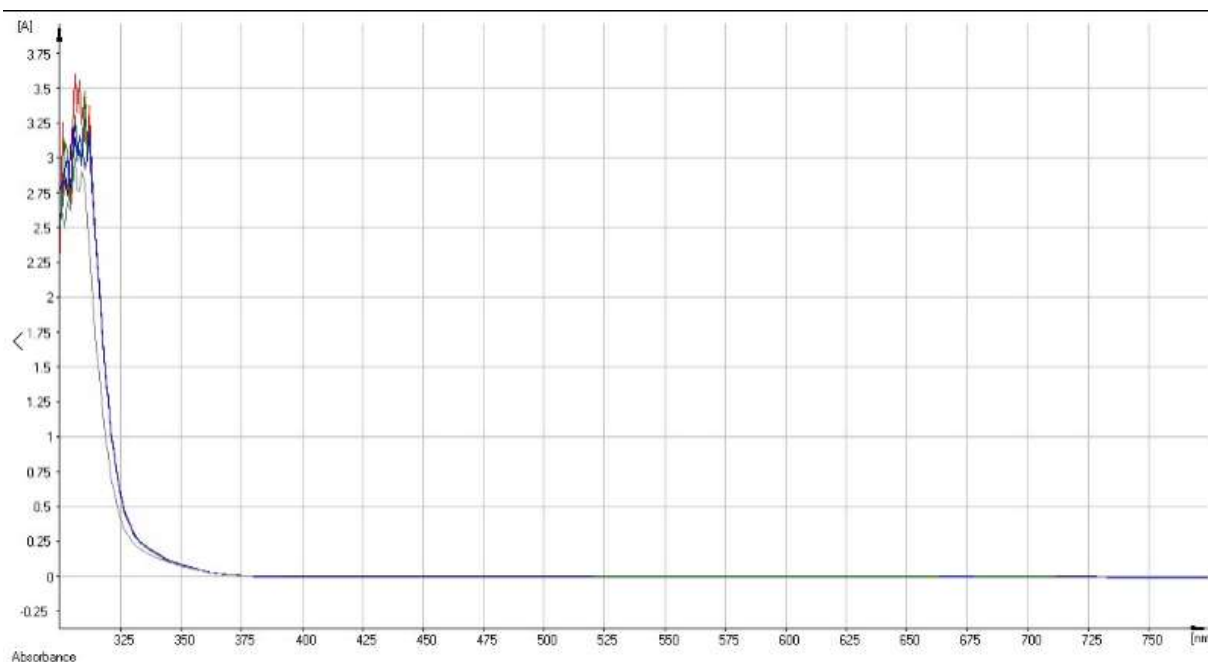


Figura 18- Varrimento espectral que visa a comparação de diversas amostras de ECOSOLVE 01 em stock com amostras onde foi executado o método de adição de antioxidantes.

Contrariamente ao expectável e como mencionado anteriormente, verificou-se que as amostras aditivadas com antioxidantes, bem como as amostras do *stock* sem cor e as amostras amareladas, não apresentaram qualquer pico espectral em gamas compreendidas entre os 400 nm a 700 nm de comprimento de onda. Uma vez que a tonalidade amarela se encontrava dentro da gama do visível, era esperado que o pico espectral de qualquer amostra que apresentasse esta tonalidade se encontrasse sobre essa mesma gama contudo tal facto não se verificou, não tendo sido possível a visualização do pico espectral das amostras amareladas, o que possibilitou concluir que a identificação do pico amarelo não fosse possível por este método, tornando se impossível o reconhecimento de qualquer composto que provocasse esta alteração de cor na gama dos valores esperados.

O espectrofotómetro da empresa encontra-se equipado com um *software* que pode analisar o teor da cor dos solventes segundo a escala de Hazen, permitindo uma boa taxa de precisão e fiabilidade quando existe a devida calibração do aparelho. Através de várias utilizações do espectrofotómetro comprovou-se a existência de variações entre as diversas medições, verificando-se a incoerência de alguns resultados pela comparação dos resultados com os obtidos com recurso a padrões de Hazen através da comparação visual no medidor de cor, o que tornou este método de avaliação de cor pouco viável. Assim, será necessário a aquisição de padrões de escala de Hazen que permitam uma calibração do espectrofotómetro para o registo eficaz deste tipo de dados, garantindo uma melhor precisão e fiabilidade.

3.3.3 – Relação entre vários parâmetros físicos caracterizadores dos solventes

Com vista a avaliar acerca de eventual alteração das características dos solventes regenerados ao longo do tempo foram analisadas amostras em *stock* armazenadas durante 6 e 9 meses por razões processuais, em termos de teor de água, teor da cor e índice de acidez. Estes resultados

foram posteriormente comparados com os resultados obtidos nas análises correspondentes realizadas quando a regeneração do solvente foi executada pela EGEO Solventes (tabela 9).

Relativamente ao teor de água, o método utilizado consiste na titulação de uma amostra de solvente diluído em metanol com o reagente Karl Fisher. Este reagente é uma solução rica em iodo, dióxido de enxofre e amina. Na presença de água, o iodo e o dióxido de enxofre são consumidos rapidamente, pelo que a sua medição pode ser efetuada e relacionada com o teor de água da amostra analisada. Assim, o fim da titulação pode ser marcado pela observação da mudança de cor provocada pelo iodo.

O índice de acidez foi calculado com recurso a uma reação ácido-base, na qual foi determinada a quantidade de uma solução básica necessária adicionar para neutralização dos ácidos presentes num grama de solvente.

O teor da cor foi calculado pela aplicação da escala de Hazen, recorrendo-se a uma solução padrão de etanol puro conjuntamente com o solvente, sendo colocados num medidor da cor onde são utilizados discos para comparação cromática segundo a escala de Hazen.

Como anteriormente mencionado, foram realizadas novas medições aos solventes em *stock* e comparados com os resultados iniciais, desta forma foi possível registar a evolução dos parâmetros abordados nos solventes ECOSOLVE 01 produzidos.

Tabela 9 - Comparação de teor de água, índice de acidez e teor de cor em amostras em stock com os valores obtidos quando stocks foram produzidos.

Amostra	Data amostra	Teor de Água Inicial (%)	Teor de Água à data (%)	Índice Acidez Inicial	Índice Acidez à data	Cor inicial	Cor à data
1500666	24-06-2015	2,130	5,015	0,200	0,239	2,5	10
1500897	25-08-2015	1,620	2,437	0,050	0,283	5	7,5
1500920	01-09-2015	1,550	2,138	0,050	0,295	5	25
1500976	18-09-2015	1,720	3,228	0,150	0,282	2,5	30
1501036	30-09-2015	1,460	2,828	0,080	0,197	5	25
1501101	16-10-2015	1,650	2,853	0,160	0,225	5	25
1600050	13-01-2016	0,310	0,471	0,390	0,218	2,5	-
1600070	18-01-2016	1,200	1,629	0,130	0,265	5	65
1600120	27-01-2016	1,740	2,035	0,070	0,308	2,5	25
1600162	04-02-2016	1,780	2,313	0,100	0,306	2,5	40
1600254	26-02-2016	1,330	1,737	0,120	0,234	2,5	25
1600273	02-03-2016	1,710	3,025	0,050	0,252	7,5	-

Tabela 9 - Comparação de teor de água, índice de acidez e teor de cor em amostras em stock com os valores obtidos quando stocks foram produzidos. (Continuação).

Amostra	Data amostra	Teor de Água Inicial (%)	Teor de Água à data (%)	Índice Acidez Inicial	Índice Acidez à data	Cor inicial	Cor à data
1600316	14-03-2016	2,080	3,522	0,150	0,245	5	25
1600343	24-03-2016	1,680	2,218	0,130	0,262	2,5	20
1600384	06-04-2016	1,100	1,766	0,180	0,304	2,5	25
1600452	19-04-2016	2,850	4,245	0,210	0,275	2,5	10
1600491	29-04-2016	0,830	0,853	0,150	0,200	5	15
1600505	03-05-2016	0,871	1,517	0,120	0,224	5	7,5

Constatou-se através da análise das amostras que ocorreu elevação do teor da água, bem como acréscimo do índice de acidez, tendo também as amostras incrementado o seu teor de cor. A origem do incremento de cor poderá ser originária nas reações fotolíticas a que o solvente foi submetido aquando da exposição à luz solar ou mesmo à atmosfera, sendo identificável pouco tempo depois da sua produção e armazenamento. Apenas uma das amostras não se enquadra neste padrão estando assinalada a outra cor na tabela 9. Como forma de corroborar a influência da exposição solar nestes parâmetros, foram analisadas amostras armazenadas na ausência de luz solar, mantendo os valores que foram outrora calculados, bem como o teor da cor pela escala de Hazen (tabela 9). Assim, a estabilidade verificada nos parâmetros das amostras mantidas na ausência de luz solar comprovou a influência que as reações fotolíticas desempenham não só na aquisição do incremento da cor, como no índice de acidez e no teor da água, podendo toda esta panóplia de parâmetros estar relacionada, influenciando a variação do valor destes parâmetros a qualidade final do solvente. Assim, é necessária uma melhor compreensão das reações fotolíticas que ocorrem no ECOSOLVE 01, identificando compostos que poderão reagir com os radicais livres na presença da luz ultravioleta, podendo ser a formação da água nestas reações um instrumento facilitador da descoberta destes compostos.

3.3.4 – Identificação do pico cromatográfico desconhecido em amostras com cor

Atendendo aos resultados obtidos foi possível concluir que o aparecimento da cor nos solventes regenerados não depende somente da exposição à luz solar ou da quantidade de tempo de exposição, mas também da própria capacidade que os componentes têm de reagir entre si. Assim, os esforços para a resolução deste problema foram centrados na identificação da composição do solvente.

Assim, análises cromatográficas foram executadas a amostras amarelas de solventes regenerados em *stock*, procedendo-se à identificação de todos os picos obtidos nos cromatogramas, recorrendo-se a um sistema cromatográfico GC-FID. Relativamente a um ECOSOLVE 01 típico, todos os picos cromatográficos são conhecidos, podendo apenas

diferir nas concentrações dos componentes ou no tempo de retenção de cada componente. Assim, foi verificada a existência de um pico com uma área muito pequena em todas as amostras de ECOSOLVE 01 com tonalidade fora dos parâmetros de cor, que se encontra assinalado na figura 19.

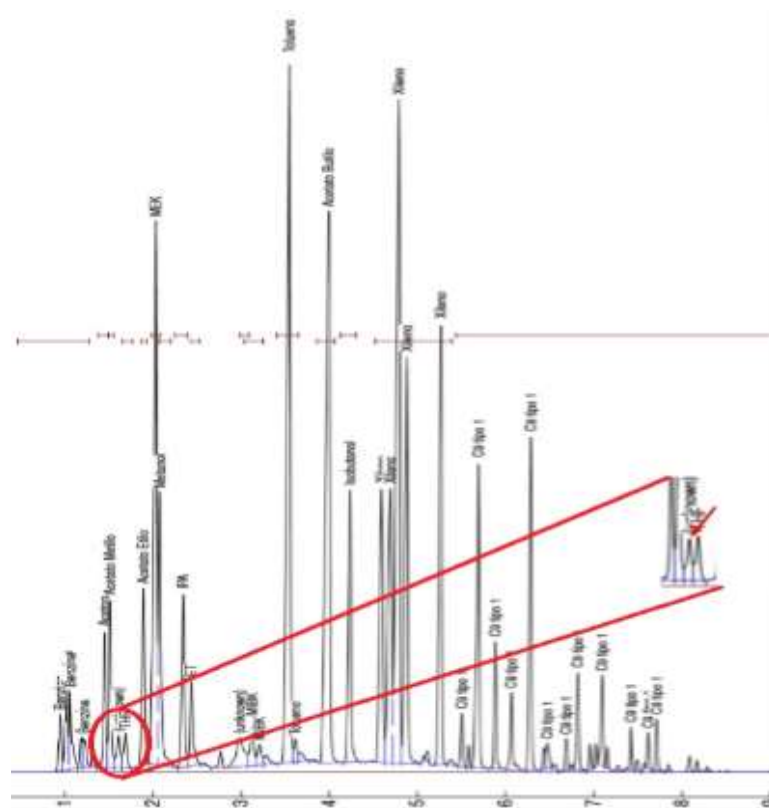


Figura 19- Detecção do pico desconhecido por análise cromatográfica.

Na tentativa de identificar este componente, dada a impossibilidade de o fazer nos laboratórios da EGEO Solventes, várias amostras, nas quais se detetaram o pico cromatográfico desconhecido (tabela 18 - anexo 3), foram enviadas para um laboratório especializado e com recursos para a sua identificação. Especula-se que tal composto não seja o real motivo das variações da cor nos solventes regenerados, mas a sua deteção somente em solventes amarelados permite que a sua identificação seja importante para evitar em futuras produções a existência deste composto em solventes sujos.

3.3.5 – Discussão de resultados

Através dos resultados obtidos ao longo da atividade experimental verificou-se que a estabilização da cor foi algo difícil, estando envolvidos vários fatores na resolução desta problemática, nomeadamente a adição de antioxidantes, a exposição solar e a composição dos próprios solventes. Verificou-se que a quantidade de massa a pesar, calculada através do método de doseamento de antioxidantes, apresentou muitas vezes quantidades muito reduzidas com valores menores do que um miligrama, condicionando a precisão das pesagens. Assim, e tendo em conta a impossibilidade de fazer qualquer tipo de diluição para adição dos mesmos, a imprecisão das pesagens de antioxidantes constituiu um fator preponderante, na medida em que não permitiu verificar o verdadeiro sucesso dos testes.

Com o intuito de comprovar a necessidade de precisão no doseamento de

antioxidantes foi testado se a sobredosagem seria benéfica ou prejudicial para a estabilidade da cor na amostra, tendo sido testadas adições de antioxidantes dez vezes superiores ao calculado e indicado pelo método do DPPH. Foi comprovado que a sobredosagem seria prejudicial evidenciando-se pela coloração amarela de todas as amostras testadas. Numa experiência desenvolvida paralelamente, através da observação de amostras, às quais foram adicionadas doses excessivas de antioxidantes, registou-se que, poucas horas a sua adição e consequente exposição à luz solar, ocorreu incremento da cor, comparativamente com a amostra sem adições. Desta forma, concluiu-se que a sobredosagem de antioxidantes não era benéfica para a estabilização da cor das amostras, pelo contrário, este teste evidenciou lado negativo do excesso de antioxidantes, pelo que se considerou que o cálculo da quantidade precisa de antioxidantes a adicionar fosse algo necessário.

Note-se que a diluição do solvente foi descartada porque a sua execução por meio da adição de etanol ou água iria alterar a sua composição original, tornando os resultados ainda mais incoerentes e adulterados. Assim, constatou-se que no tratamento com antioxidantes poderá ser possível na maioria dos casos, no entanto certas amostras sem qualquer adição não apresentaram qualquer ganho de cor, não existindo as diferenças significativas relativas à cor entre as amostras submetidas ou não a tratamento por antioxidantes. Destaca-se que o método do DPPH poderá realmente ser útil a testar a possibilidade de uma futura degradação dos solventes com aquisição de cor simultaneamente, dependendo do valor percentual de inibição que vai adquirir. Assim, este método permite testar a capacidade oxidativa dos solventes em que foi adicionado, sendo um método viável para conhecimento das possibilidades de ganho da cor em solventes. Relativamente à utilização de antioxidantes como forma de inibir o aparecimento de cor nos solventes concluiu-se que tanto utilizados isoladamente como em conjunto, a sua influência foi mínima nos casos testados, não sendo significativas as diferenças de cor registadas nos solventes testados.

Por fim, várias amostras de ECOSOLVE 01 produzidos pela EGEO Solventes armazenadas sem exposição à luz solar foram novamente analisadas para comparar as variações dos parâmetros analisados em solventes limpos desde o momento da sua produção - teor de água, índice de acidez e teor de cor. Assim, os resultados obtidos nesta nova análise foram comparados com valores obtidos na análise realizada na altura da regeneração do respetivo ECOSOLVE 01, registando-se através desta comparação as alterações dos parâmetros exigidos no controlo de qualidade dos solventes pela EGEO Solventes ao longo do tempo. Nesta comparação foi possível registar que, em praticamente todos os solventes, existiu um incremento no teor de água e no índice de acidez. Foi ainda registado o aumento do teor de cor nos solventes. Esta observação leva a crer que não só a exposição solar será responsável pelo incremento de cor nos solventes regenerados mas também algum aspeto químico no próprio solvente.

3.4 – Estudo de metodologias para a remoção do odor em alguns dos solventes regenerados da EGEO Solventes

Neste capítulo encontram-se descritos os procedimentos relacionados com a execução experimental realizada no estudo desenvolvido, com vista à remoção do odor em alguns dos solventes em *stock* na EGEO Solventes, nomeadamente o ECOSOLVE ISA e o ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido piválico, bem como os respetivos resultados.

3.4.1 – Avaliação da eficácia da adição de bicarbonato de sódio

Como forma de neutralizar o aroma do álcool isoamílico, componente principal do ECOSOLVE ISA, foram adicionadas diversas quantidades de bicarbonato de sódio 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4% e 5% (m/m) a amostras (1 litro) de ECOSOLVE ISA. As misturas foram posteriormente homogeneizadas e armazenadas em repouso durante dois dias, sendo depois filtradas para remoção do bicarbonato de sódio. No seguimento da experiência foi registada uma leve redução da agressividade do odor no solvente tratado, mas ainda assim apresentava-se desagradável. Assim, foi testada se a adição de uma segunda dose de bicarbonato de sódio melhoraria novamente o odor do solvente. De realçar que as massas de bicarbonato de sódio adicionadas nesta segunda fase foram equivalentes às massas utilizadas no primeiro doseamento. Passados dois dias, com agitação periódica da amostra, verificou-se que o impacto no odor não foi o esperado. Enquanto na primeira adição se denotou uma suavização ligeira do aroma agressivo do ECOSOLVE ISA, o mesmo não ocorreu na segunda adição de bicarbonato de sódio, tornando novamente o aroma do solvente bastante desagradável, levando assim à rejeição deste método.

Numa segunda abordagem, foi desenvolvida uma coluna de adsorção, na qual se utilizaram cristais de bicarbonato de sódio comercial como adsorvente. Esta abordagem foi considerada devido à eficácia da primeira adição de bicarbonato de sódio na atividade experimental descrita anteriormente e depois de verificar que os cristais de bicarbonato de sódio não se dissolviam no ECOSOLVE ISA. Uma proveta de plástico foi furada na sua base, de forma a proporcionar a passagem do solvente filtrado, tendo sido utilizada para conter o leito do adsorvente. Colocou-se um filtro na base da proveta antes de ser inserido o bicarbonato de sódio para evitar a perda do bicarbonato. Por fim, para que no momento da adição do solvente original não houvesse deslocação do bicarbonato de sódio no topo da coluna foi adicionado um novo filtro que serviu para controlar o enchimento. Assim, o pressuposto deste método seria proceder à passagem de um litro de solvente através desse enchimento para que os compostos odoríferos ficassem adsorvidos no bicarbonato de sódio ao percorrer a coluna. A eficácia deste método foi testada com recurso a análises sensoriais efetuadas por um painel constituído por 5 voluntários.

Desta forma, este método revelou-se eficaz quando apenas se fez passar o solvente uma vez pela coluna, tendo uma segunda passagem piorado o odor do solvente, assim como ocorrido na primeira abordagem. Assim, torna-se possível que numa segunda passagem do ECOSOLVE ISA por bicarbonato de sódio, partículas aromáticas extraídas e/ou neutralizadas na primeira passagem tenham voltado a ficar ativas.

Concluindo, a quantificação da eficácia desta experiência foi complicada tendo em conta que apenas poderá ser avaliada sensorialmente, não existindo um suporte objetivo que possa ser utilizado. Desta forma, o teste foi avaliado por cinco pessoas o que, dada a especificidade individual relativa à forma de como cada indivíduo reage aos sentidos, aumenta a credibilidade dos dados sensoriais obtidos. Note-se que o bicarbonato de sódio revelou não ser um bom tratamento no odor do ECOSOLVE ISA, tendo em conta que não neutralizou por si só o cheiro intenso dos solventes a tratar. Embora o álcool isoamílico tenha um aroma desagradável, a diminuição odorífica que o bicarbonato de sódio efetuou não foi suficiente para elevar o valor comercial do solvente a tratar, sendo assim este procedimento descartado para futuros testes.

3.4.2 – Avaliação da eficácia da reação de esterificação de Fischer

O aroma do álcool isoamílico presente no ECOSOLVE ISA é descrito na literatura como desagradável e agressivo para o olfato. Face à ineficácia da adição de bicarbonato de sódio foi testada uma outra abordagem que permitiria a rentabilização do ECOSOLVE ISA. A escolha recaiu no processo de esterificação de Fischer, onde o álcool isoamílico seria transformado em acetato de isoamila, composto que é utilizado na indústria alimentar pelo seu aroma semelhante ao de uma banana.

A esterificação de Fischer permitiria, caso fosse rentável, a eliminação do *stock* de ECOSOLVE ISA existente na EGEO Solventes, rentabilizando-o como acetato de isoamila. A eliminação do *stock* deste produto não pode ser executada pela adição de ECOSOLVE ISA em qualquer produção de outros solventes pois impossibilitaria a produção de ECOSOLVE de qualidade e com aroma característico.

Desta forma, para potencializar a formação de acetato de isoamila, procedeu-se à esterificação de Fischer que, conforme se descreveu anteriormente, consiste na reação a quente do álcool isoamílico com o ácido acético glacial utilizando ácido sulfúrico como catalisador, com posterior isolamento do éster através da lavagem com água e uma solução de bicarbonato de sódio. Como forma de remover água e bicarbonato de sódio utilizados na lavagem é adicionado sulfato de sódio que funcionará como agente secante.

Como a reação de esterificação é uma reação de equilíbrio, existe a necessidade de adicionar um dos reagentes em excesso. Uma vez que a utilização de ECOSOLVE ISA em excesso era economicamente mais rentável, foi definido que este seria o reagente utilizado em excesso ao invés do ácido acético glacial, dado que a escolha do ácido acético em excesso seria mais dispendiosa.

No que respeita à fundamentação do processo da esterificação de Fischer, existiu necessidade de testar se o processo de esterificação seria eficaz no álcool isoamílico em *stock*, tendo sido realizados vários ensaios. O procedimento consistiu em colocar num balão de destilação os reagentes: ECOSOLVE ISA, ácido acético e ácido sulfúrico, efetuando-se depois o seu aquecimento durante 45 a 60 min. Uma vez terminado o processo reacional, a mistura foi “lavada” pelo procedimento apresentado na secção 2.3.2. Desta forma, a atividade experimental iniciou-se com a definição de várias percentagens (% m/m) de álcool isoamílico na mistura com ácido acético, nomeadamente a 75 %, a 66%, a 50% e a 40% (m/m), tendo

estes ensaios como finalidade testar o efeito que poderia desencadear a diferença de dosagem de álcool isoamílico na mistura reacional inicial, no aroma final de acetato de isoamila obtido. Verificou-se nos ensaios realizados, que o aroma final relativo à banana se apresentava menos intenso e com maior irritabilidade para o sistema olfativo no ensaio com 75 % (m/m) de álcool isoamílico, sendo assim, esta concentração em ECOSOLVE ISA foi descartada. Desta forma, constatou-se que os restantes ensaios obtiveram resultados olfativos similares, tendo a escolha incidido sobre o ensaio com 66 % (m/m) de álcool isoamílico por apresentar maior rentabilidade em termos económicos pois não envolveria custos tão avultados na obtenção dos reagentes, dado ter sido o método com a utilização de ácido acético glacial mais diminuta.

Após ter sido definido o teor de álcool isoamílico a utilizar na mistura reacional, foi testada a quantidade de volume de ácido sulfúrico que permitiria um processo mais eficiente em termos de desenvolvimento do odor semelhante ao da banana, tendo sido testados volumes de 0,5 mL, 1 mL e 1,5 mL de ácido sulfúrico. Através da análise sensorial olfativa efetuada pelo painel de voluntários foi concluindo unanimemente a utilização de um volume de 1 mL de ácido sulfúrico proporcionava melhores resultados a nível olfativo. Na lavagem da mistura resultante da reação entre o álcool isoamílico e o ácido acético durante a fase de refluxo, foi definido que esta seguiria a seguinte ordem sequencial: lavagem com água, lavagem com uma solução de bicarbonato de sódio a 5 % até a solução se apresentar básica, lavagem com uma solução saturada de NaCl para proporcionar o fenómeno de *salt-out*, lavagem com água e, por fim, seria adicionado sulfato de sódio como agente secante durante 15 minutos, sendo a amostra posteriormente filtrada.

Na tentativa de maximizar a rentabilidade e a qualidade do acetato de isoamila obtido procedeu-se a uma purificação do ECOSOLVE ISA inicial, antes de ser utilizado na esterificação de Fischer. Para esta operação de purificação foi executada uma destilação fracionada, o processo de purificação executado. Os resultados obtidos da análise cromatográfica do ECOSOLVE ISA antes e depois de purificado encontram-se na tabela 10.

Como forma de compreender as possibilidades de extração foi efetuado o fracionamento que o solvente poderia apresentar. Seguidamente serão expostas as composições tanto do ECOSOLVE ISA em *stock* como do ECOSOLVE ISA “purificado” após a destilação fracionada elaborada (tabela 10). As composições e temperaturas de obtenção das frações obtidas (tabela 12) assim como outros aspetos relevantes.

Tabela 10 - Componentes, tempo de retenção e composição percentual mássica do ECOSOLVE ISA original em armazém e do ECOSOLVE ISA purificado obtido por fracionamento.

Componente	Composição Original	Composição Purificado
Benzina	13,883	-
Acetona	0,106	-
Acetato Etilo	0,067	-
MEK	0,163	-

Tabela 10 - Componentes, tempo de retenção e composição percentual mássica do ECOSOLVE ISA original em armazém e do ECOSOLVE ISA purificado obtido por fracionamento. (Continuação)

Componente	% Percentagem Mássica	
	Composição Original	Composição Purificado
Metanol	0,237	-
IPA	9,714	6.631-
ET	1,191	-
MIBK	0,047	-
Tolueno	1,000	-
Acetato butilo	0,184	4,520
Isobutanol	0,042	-
Xileno	1,739	1,372
Álcool isoamílico	71,583	87,477

A percentagem do álcool isoamílico apresentada previamente e após ter sido submetido ao processo de purificação foi obtida através da análise cromatográfica, indicando claramente o sucesso da purificação do ECOSOLVE ISA obtida. Assim, verificou-se que a percentagem de álcool isoamílico no ECOSOLVE ISA aumentou após a purificação, tendo sido também eliminados alguns componentes que poderiam ser prejudiciais para a produção de acetato de isoamila com o aroma que lhe está caracteristicamente inerente. No que se refere à esterificação do álcool isoamílico no ECOSOLVE ISA purificado obteve-se um produto final com cerca de 75% de acetato de isoamila, tal como se pode verificar da tabela 11. Este resultado considera-se mais satisfatório que os 61% de acetato de isoamila obtidos com ECOSOLVE ISA de *stock*. Para além disso, na composição final constatou-se a presença de alguma quantidade de álcool isoamílico que foi colocado em excesso, tal como se esperava.

Tabela 11 - Resultado da análise cromatográfica aos acetatos de amila obtidos do processo de esterificação de Fischer.

Componentes	% Percentagem Mássica	
	Acetato de Amila “stock”	Acetato de Amila “puro”
Acetona		0,063
Acetato de etilo		0,088
IPA	3,330	0,035
Xileno	26,302	

Tabela 11 - Resultado da análise cromatográfica aos acetatos de amila obtidos do processo de esterificação de Fischer. (Continuação)

Componentes	% Percentagem Mássica	
	Acetato de Amila “stock”	Acetato de Amila “puro”
Acetato butilo	0,958	0,486
Acetato de isoamila	61,379	74,578
Álcool isoamílico	8,033	24,751

Resultados mais detalhados sobre o fracionamento do ECOSOLVE ISA encontram-se apresentados no anexo 4. Assim, as frações obtidas por fracionamento do ECOSOLVE ISA permitiram compreender a sua transformação em acetato de isoamila, através da esterificação de Fischer. As restantes frações obtidas poderão ser utilizadas em produções de outros solventes, nomeadamente ECOSOLVE IPA (rico em álcool isopropílico) e ECOSOLVE Dh1 (rico em benzinhas), isto devido à composição das frações extraídas a pontos de ebulição inferiores, implicando desta forma um aproveitamento de uma maior quantidade de solvente em *stock*. Na tabela 12 foi possível verificar que a maior parte da massa de destilado obtida era referente ao álcool isoamílico, apresentando um ponto de ebulição que rondava os 131 °C no ECOSOLVE ISA, tal como era esperado. As frações destiladas por fracionamento foram recolhidas em matrizes esféricas em intervalos de temperatura distintos, como forma de proceder a uma separação mais eficaz dos vários compostos presentes.

Tabela 12 - Massas de destilado e temperaturas de extração referentes à destilação fracionada executada ao ECOSOLVE ISA original.

Fração	Massa destilado (g)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura Final (°C)
1	6,36	55,3	67,8
2	3,82	67,9	73,4
3	4,16	69,7	76,4
4	7,58	74,7	79,4
5	8,69	80	83,5
6	1,91	83,5	88,5
7	3,46	88,3	92,8
8	8,38	93,7	95,4
9	5,73	128,4	130,7
10	35,29	130,8	131,1

Tabela 12 - Massas de destilado e temperaturas de extração referentes à destilação fracionada executada ao ECOSOLVE ISA original. (Continuação)

Fração	Massa destilado (g)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura Final (°C)
11	16,87	131,2	131,4
12	1,54	131,4	131,4

Concluindo, a purificação do ECOSOLVE ISA presente nas instalações da EGEO Solventes, será o passo mais correto quando se aborda o aproveitamento deste solvente. Para além das frações integrantes poderem ser isoladas e reutilizadas em produção de outros tipos de solventes (ECOSOLVE dh1 e ECOSOLVE IPA), a pureza do álcool isoamílico é um aspeto importante a ter em conta na obtenção de acetato de isoamila. Assim, os testes elaborados em laboratório demonstraram que o éster obtido será de melhor qualidade a nível de aroma quando utilizado o álcool isoamílico obtido por fracionamento. Verificou-se que mesmo após a separação do álcool isoamílico dos outros componentes do ECOSOLVE ISA, o cheiro deste álcool permaneceu intenso e desagradável, corroborando as informações descritas em conteúdo bibliográfico. Tendo em conta os resultados obtidos positivos nesta temática do aroma do ECOSOLVE ISA, tanto a nível sensorial como a nível de rendimento, restará apenas fazer uma análise de mercado e de custos para a viabilidade do processo de esterificação de Fischer, apresentando-se este processo como uma solução real no âmbito do aroma do ECOSOLVE ISA.

3.4.3 – Estudo da remoção do odor do solvente ECOSOLVE BTAC pela neutralização do ácido píválico.

Nos armazéns da EGEO Solventes encontra-se em *stock* um solvente proveniente da indústria farmacêutica que não tem sido aproveitado devido à sua contaminação com ácido píválico (cromatograma e análise de composição apresentados no anexo 5). Uma vez que este solvente tem maioritariamente na sua composição acetato de butilo foi considerado como ECOSOLVE BTAC. A contaminação do solvente pelo ácido píválico impediu que este pudesse ser utilizado em produções de ECOSOLVE BTAC, a existência de elevada acidez impossibilitou a regulação do índice de acidez e do pH no solvente regenerado. Note-se que a contaminação do ECOSOLVE BTAC com ácido píválico origina um solvente com um aroma desagradável. Tendo em conta estes factos, foi necessário o estudo de possíveis soluções de aproveitamento do *stock* de ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido píválico.

Para a resolução do problema, primeiramente foram realizados ensaios à escala laboratorial e só depois em grande escala, sendo por esta ordem apresentados os resultados obtidos. Assim, a partir da análise cromatográfica do solvente foi possível comprovar a presença do acetato de butilo com uma percentagem de cerca de 40% (m/m), tendo sido também possível determinar a concentração de ácido píválico na amostra, que rondou os 27% (m/m). Os resultados da análise cromatográfica encontram-se na tabela 13.

Tabela 13 - Composição inicial obtida por cromatografia gasosa do ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido pivalico em stock.

Composto	Percentagem Mássica (%m/m)
Acetona	5,568
Metanol	7,699
Acetato de butilo	39,803
Xileno	3,601
Ácido pivalico	26,839
Outros	16,491

Inicialmente foram realizadas adições de uma solução aquosa de amoníaco a 24% (v/v) à mistura de ECOSOLVE BTAC com ácido pivalico. Este teste baseou-se, simplesmente, na escolha de uma quantidade de amoníaco que proporcionasse a separação das fases, tendo sido testadas adições de amoníaco entre 5-40% (m/m) da mistura final.

Após a reação com a solução aquosa de amoníaco a 24% (v/v), o ácido pivalico foi convertido num sal de amónia solúvel em água, formando-se duas fases imiscíveis que puderam ser separadas, nomeadamente numa fase superior orgânica na qual estava presente o acetato de butilo e numa fase inferior aquosa.

Note-se que foi possível observar que a diferenciação de fases ocorria entre os 15% (m/m) e os 20% (m/m) de amoníaco na solução final. Assim, para se quantificar adequadamente o doseamento a efetuar foram fabricadas soluções com concentrações de amoníaco entre os 16-19% (m/m), sendo intervaladas por 1% (m/m). Desta forma, verificou-se que perante uma concentração de 17% (m/m) de amoníaco ocorria a separação da fase desejada, podendo esta observação ser comprovada na figura 20 apresentada de seguida. Constatou-se ainda que para concentrações de amoníaco superiores a 25 % (m/m) existia a formação de sais de amónia.



Figura 20 - Observação da diferenciação de fases provocada pela adição de amoníaco entre 15 e 20% (m/m) a ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido pivalico.

Como foi possível comprovar através dos resultados apresentados na tabela 14 obtidos por meio das análises cromatográficas relativos às fases aquosa e orgânica obtidas durante a

atividade experimental, verificou-se que a fase aquosa reteve praticamente toda a quantidade de ácido píválico existente no solvente ECOSOLVE BTAC com contaminação. Deste modo, foi possível também verificar que o acetato de butilo representava uma grande parte da fase orgânica obtida. Assim, tendo em conta a análise apresentada reitera-se que a reação ácido-base consiste num método viável a nível laboratorial que permite a extração do ácido píválico do ECOSOLVE BTAC. Desta forma, o aroma desagradável provocado pela contaminação suavizou, concluindo-se que esta problemática também pode ser resolvida com esta abordagem. A experiência em larga escala permitiu testar a possibilidade da recriação dos resultados obtidos a nível laboratorial, solucionando assim este problema processual da EGEO Solventes. A proporção entre as fases obtidas é de cerca de 40% (v/v) para a fase orgânica e 60% (v/v) para a fase aquosa. Pela tabela 14 é possível aferir que a existência de ácido píválico na fase orgânica é praticamente nula, revelando assim o sucesso do processo neste objetivo. De salientar também a elevada percentagem de acetato de butilo que constitui a fase orgânica, que poderá ser extraído através de uma destilação fracionada. A formação de pivalamida presente em ambas as fases estará relacionada com a reação do ácido píválico (ácido carboxílico) com a solução aquosa de amoníaco. A reação de um ácido carboxílico com amoníaco poderá formar aminas primárias ou secundárias.

Tabela 14 - Comparação dos resultados obtidos através de cromatografia gasosa da abordagem laboratorial para a neutralização do ácido píválico no ECOSOLVE BTAC.

Componente	Percentagens mássicas das Fases (% m/m)		
	Solvente Original	Orgânica	Aquosa
Acetona	2,968	2,948	2,473
Acetato de Metilo	1,673	1,810	1,535
MEK	0,333	-	4,758
Acetato Etilo	0,333	-	-
Metanol	7,335	9,781	-
ET	0,379	0,500	0,341
MIBK	-	-	4,920
Tolueno	0,602	0,809	0,577
Acetato Butilo	38,297	47,030	26,279
Xileno	4,620	5,802	4,721
Ácido Píválico	26,981	0,346	40,803
Pivalamida	1,393	14,824	10,430
Outros	15,086	16,150	3,163

Através da reação ácido-base foi possível prever a correção do teor de acidez presente no solvente. Constatou-se, tal como expectável, a ocorrência da formação das duas fases, uma aquosa e outra orgânica, sendo em ambas o pH passível de correção. Assim, a eliminação do ácido piválico do solvente foi garantida pelos resultados obtidos laboratorialmente, podendo prever-se a sua integração em futuras produções de ECOSOLVE BTAC, encontrando-se os valores obtidos no teste laboratorial representados na seguinte tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros da análise físico-química realizada a ambas as fases formadas na reação ácido-base do ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido piválico promovida à escala laboratorial.

	Amostra Original	Fase Orgânica	Fase Aquosa
Teor de Água (%)	2,932	4,197	22,928
pH	4,074	7,501	7,577

Para a realização do teste em maior escala utilizou-se um decantador com capacidade de 1500 L, existente na EGEO Solventes, sendo usado para testes similares frequentemente. Assim, os reagentes utilizados englobaram 1000 L da mistura ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido piválico e ainda cerca de 250 L da solução de amoníaco a 24% (v/v). Pretendeu-se com estas quantidades de reagentes utilizadas promover a separação das fases orgânica e aquosa, reproduzindo os ensaios realizado à escala laboratorial. Utilizou-se, contudo, uma adição mais elevada da solução de amoníaco por forma a garantir a separação de fases.



Figura 21- Imagem do decantador industrial usado no processo de remoção de ácido piválico do ECOSOLVE BTAC.

A figura 21 apresenta o decantador utilizado, sendo constituído por um agitador situado no seu topo, proporcionando desta forma, uma mistura homogénea dos dois reagentes. A alimentação das soluções ao decantador foi efetuado com recurso a uma bomba pneumática (elemento amarelo em cima de um dos contentores na figura 21), tendo sido a fase aquosa

retirada pela parte inferior do decantador. Assim, o controlo da formação de fases foi realizado através de amostras retiradas pela torneira lateral do destilador. Note-se que para comprovar a separação de fases foram realizadas análises químicas às amostras extraídas relativas à fase orgânica (retirada pela lateral do tanque) e relativas à fase aquosa (pelo fundo do tanque). Assim, a diferença dos teores de água e o índice de acidez entre ambas as amostras revelou que se estaria na presença de diferentes fases.

Da análise das duas fases obtidas foi possível verificar que o objetivo desta atividade foi atingido. A análise cromatográfica às amostras extraídas permitiu concluir que a presença do ácido pivalico na fase orgânica foi quase nula, sendo assim possível uma purificação do acetato de butilo presente na amostra como forma de rentabilizar este produto. A proporção dos componentes em ambas as fases está apresentada na tabela 16.

Tabela 16 - Composição percentual mássica de ambas as fases formadas na reação ácido-base do ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido pivalico promovida à escala industrial.

Componentes	Fases	
	Orgânica	Aquosa
	Percentagem Mássica %	
Acetona	3,290	3,953
Acetato de metilo	2,847	2,178
Acetato etilo	0,326	-
Metanol	10,319	4,868
Etanol	0,936	-
Tolueno	0,656	-
Acetato butilo	55,107	29,069
Xileno	9,095	9,254
Ácido pivalico	0,802	40,218
Pivalamida	16,149	10,460
Outros	0,473	-

À semelhança da comparação de parâmetros entre fases efetuada na abordagem ao nível laboratorial, foram calculados os parâmetros químicos de ambas as amostras que permitiram a distinção de fases (tabela 17). Através da análise dos dados obtidos foi possível afirmar que a separação foi bem-sucedida.

Tabela 17 - Parâmetros da análise físico-química realizada a ambas as fases formadas na reação ácido-base do ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido pivalico promovida à escala industrial.

	Orgânica	Aquosa
Teor de água (%)	3,049	29,871
Índice de acidez	9,209	179,571
pH	9,414	9,515

Para facilitar a comparação das composições obtidas por cromatografia gasosa das duas fases, os valores anteriormente apresentados encontram-se representados na forma de gráfico de barras (Figura 22).

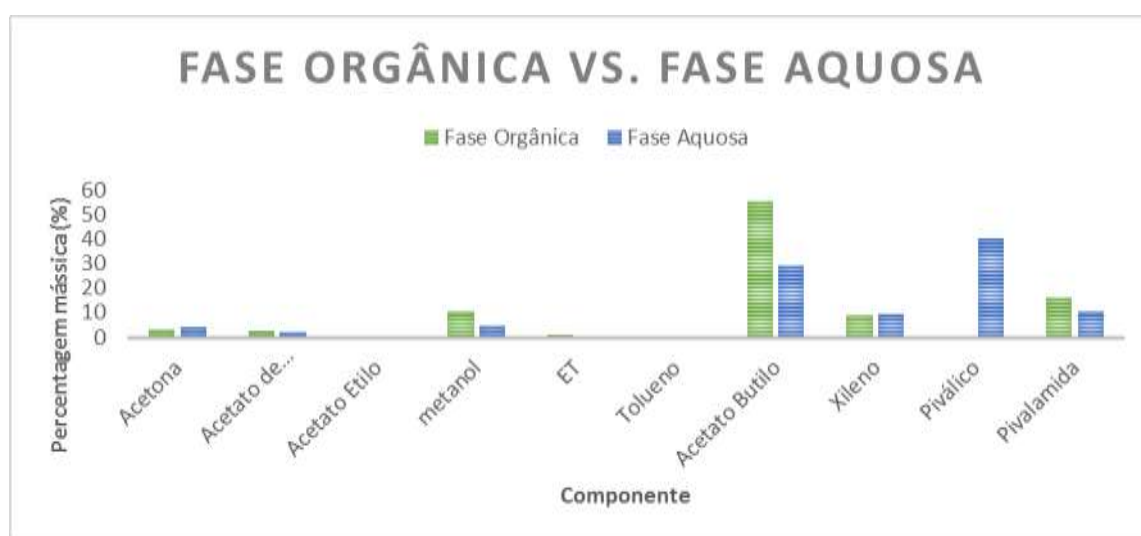


Figura 22- Comparação da análise cromatográfica da fase orgânica e da fase aquosa da mistura amoníaco-ECOSOLVE BTAC com ácido pivalico.

Com recurso às análises apresentadas, concluiu-se que a neutralização do ácido pivalico presente no solvente armazenado na EGEO Solventes foi possível. A proporção entre as fases obtidas é de cerca de 40% (v/v) para a fase orgânica e 60% (v/v) para a fase aquosa. Com recurso à fase orgânica foi possível, por destilação fracionada, a separação de componentes como o metanol e de acetato de butilo. Relativamente à pivalamida obtida, a sua utilização é essencialmente ao nível da indústria farmacêutica. O índice de acidez apresentado pela fase orgânica foi passível de correção com a adição de compostos utilizados para o efeito. Desta forma, a nível prático, a rentabilização do acetato de butilo foi considerado um processo possível. A execução desta operação estará condicionada pela análise de custos executada no futuro pela empresa, tanto ao nível de operação como de gestão dos resíduos (fase aquosa).

4. Conclusões

O problema da estabilização da cor nos solventes regenerados assume um papel preponderante no negócio dos solventes, levantando problemas de desvalorização económica do produto bem como de reclamações por parte de clientes.

Através do trabalho desenvolvido no âmbito do estágio, verificou-se que o estudo e compreensão da estabilização da cor nos solventes recuperados pela EGEO Solventes, apresenta ainda um longo caminho a ser percorrido e diversas abordagens deverão ser testadas. Como fator que dificultará a resolução do problema refere-se a diversidade da composição dos solventes produzidos. Assim, constatou-se que integrado nas especificações de um dado tipo de solvente (exemplo: ECOSOLVE 01, ECOSOLVE 01B, ECOSOLVE MET, ECOSOLVE Di1), a percentagem mássica de um determinado composto poderá variar numa vasta gama de valores percentuais o que dificultará a definição de uma solução.

A luz solar apresenta-se como principal fator causador do incremento da cor nos solventes, sendo que as amostras armazenadas em locais sem qualquer exposição solar, não registaram alterações significativas nos parâmetros inicialmente avaliados, nomeadamente no teor de água, no índice de acidez e na cor.

Com vista a aumentar a estabilidade cromática dos solventes regenerados testaram-se três combinações de antioxidantes a dosear nos solventes regenerados, nomeadamente galato de propilo puro e duas misturas de galato de propilo com ácido cítrico (com 70% (v/v) e 85% (v/v) de galato de propilo). Das combinações testadas, as adições de galato de propilo puro e da mistura com 85% (v/v) deste antioxidante foram as que facultaram melhores resultados comparativamente à amostra sem qualquer adição de antioxidantes. Assim, estes resultados poderão demonstrar que a adição de certos antioxidantes poderá inibir temporariamente as reações fotolíticas. Verificou-se que nas pesagens dos antioxidantes a dosear existiu sempre um erro associado dado que as quantidades de massa a pesar eram inferiores a miligramas em muitos dos casos. A diluição dos solventes para adição mais facilitada de antioxidantes foi descartada porque a diluição em etanol iria alterar a composição química do solvente, tendo em conta que o ECOSOLVE 01 poderia conter etanol na sua constituição, tendo sido a diluição em água descartada pois um solvente foi produzido com um teor de água controlado, uma diluição neste meio iria alterar os parâmetros de qualidade do solvente.

A adição de antioxidantes em sobredosagem comprovou ser negativa para os solventes, sendo que nos testes efetuados nestas condições o solvente ganhou, em todas as ocasiões, tonalidades mais amareladas que sem qualquer tipo de adição.

Na análise cromatográfica efetuada em amostras de solventes regenerados amarelados foi detetado um pico coincidente, que, contudo, não foi possível identificar. Esta identificação terá de ser efetuada num laboratório exterior, sendo que na altura da escrita deste relatório os resultados da análise ainda não tinham sido facultados. A identificação deste pico poderá revelar-se importante na resolução do problema da estabilização da cor.

Muitos dos solventes recebidos pela EGEO Solventes são provenientes da indústria das tintas, sendo possível que contenham na sua composição metais que facilitam reações fotolíticas, o

que poderá explicar os resultados positivos quanto à adição da mistura de galato de propilo (antioxidante primário) com ácido cítrico (antioxidante secundário).

No âmbito da cor, os resultados obtidos foram considerados aceitáveis tendo em conta a complexidade da temática. A influência da luz solar nos solventes foi também comprovada, não só em relação ao ganho de cor, como também do teor de água e do índice de acidez. Será necessário investigar que possíveis reações fotolíticas poderão estar a criar as variações de índice de acidez e teor de água nos solventes, ou seja, que compostos é que poderão estar a reagir para que estas alterações sejam possíveis.

Com os varrimentos espectrais realizados a diversas amostras tanto com tonalidade como de aspeto límpido foi possível verificar que não existe uma distinção significativa nos resultados obtidos, ocorrendo a sobreposição de varrimentos espectrais para diversas amostras. Face a estes resultados, mostra-se difícil a deteção de quaisquer compostos cromóforos presentes nas amostras regeneradas.

De realçar que o procedimento utilizado para a quantificação da probabilidade de oxidação do solvente, com recurso ao método DPPH, apresenta resultados bastante aceitáveis. Amostras que apresentaram um maior valor de capacidade antioxidante apresentaram na realidade um menor ganho de cor. É de referir que para este teste foi preferível que a solução de DPPH utilizada não fosse preparada com muita antecedência, pois existia o risco de a solução perder as suas propriedades originais, podendo não facultar resultados fidedignos, sendo necessária a preparação de uma nova solução caso o tempo de armazenamento fosse excessivo.

Note-se que poderia ainda ser proposto o armazenamento dos solventes regenerados num armazém onde a exposição à luz solar fosse evitada, mas esta solução por si só não foi considerada viável, pois à saída dos solventes para os clientes, ou mesmo quando armazenados pelo cliente, estes estariam expostos à luz solar, propiciando o desenvolvimento de cor. Já foram também testados contentores negros como forma de precaver à luz solar, mas como foi provado ao longo desta dissertação não só um longo tempo de exposição solar é responsável pelo aparecimento de cor nos solventes, sendo necessário investigar mais aprofundadamente possíveis compostos químicos da constituição dos solventes.

Concluindo, apesar de ser algo que tem vindo a ser investigado ao longo dos anos pelas empresas do sector e de afetar o negócio dos solventes, a problemática da alteração da cor dos solventes regenerados continua por resolver. A elevada complexidade desta temática e a variabilidade da composição das amostras não permitem uma análise concreta dos resultados obtidos, sendo que ainda terão de ser efetuados estudos complementares na averiguação deste problema.

Quanto ao desafio proposto pela EGEO Solventes relativamente ao cheiro dos solventes presentes em armazém, é considerado que o objetivo foi atingido com sucesso.

Relativamente ao ECOSOLVE ISA armazenado nas instalações da EGEO Solventes, o principal objetivo era a inibição do aroma desagradável do produto. Após as tentativas de neutralização do aroma com bicarbonato de sódio, tanto por adição direta ao solvente como por adsorção em coluna, não terem sido bem-sucedidas, o problema foi encarado de forma diferente. Com recurso ao processo de esterificação de Fischer foi possível produzir acetato

de isoamila, conhecido na indústria dos aromatizantes pelo seu doce cheiro a banana. Esta abordagem teve melhores resultados a nível olfativo quando foi utilizado ECOSOLVE ISA purificado, obtido por destilação fracionada no laboratório. A viabilidade deste processo está dependente de futuros estudos de mercado, bem como da análise de custos do processo, tendo em conta que para se proceder a esta reação é necessário a utilização de ácido acético glacial.

Quanto à questão do ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido píválico, a principal problemática era o elevado nível de acidez do produto, embora o aroma fosse também um dos problemas deste solvente. Em relação ao aroma, tal como no ECOSOLVE ISA foi adicionado bicarbonato de sódio e também realizado o teste com a coluna de adsorção, ambos não foram bem-sucedidos. Este solvente tem um cheiro semelhante a maçã, mas com a contaminação de ácido píválico torna-se desagradável.

Com recurso à adição de uma solução de amoníaco a 24% (v/v) foi possível obter duas fases, aquosa e orgânica, possibilitando o controlo da acidez fosse bem-sucedido. A fase orgânica apresentou cerca de 40% (v/v) do volume total da mistura. De realçar, ainda, que esta fase foi rica em acetato de butilo, sendo assim possível através da destilação fracionada proceder à purificação deste componente. Esta fase, ao contrário do que sucedia com o solvente inicial, apresenta um índice de acidez passível de controlo com adição de soda cáustica. Torna-se possível através do processo de reação ácido-base a existência de uma rentabilização deste solvente, ao contrário do que sucedia anteriormente em que o solvente não poderia ser utilizado em qualquer processo na EGEO Solventes.

5 – Referências Bibliográficas

1. **Badhani, Bharti, Sharma, Neha e Kakkar, Rita.** *Gallic acid: a versatile antioxidant with promising therapeutic and industrial applications*. s.l. : RSC Adv., 2015.
2. **MSDSonline.** MSDSonline. *MSDSonline*. [Online] [Citação: 24 de 2 de 2016.] <https://www.msdsonline.com/blog/health-safety/2015/02/16/safety-with-sodium-bicarbonate>.
3. **A., Moss Robert, S., Platz Matthew e Maitland, Jones.** *Reactive Intermediate Chemistry*. 2015.
4. **Baran, Robert e I. Maibach, Howard.** *Textbook of Cosmetic Dermatology*. 1998.
5. **Bartos, Grzegorz.** *Food Oxidants and Antioxidants: Chemical, Biological, and Functional Properties*. 2013.
6. **Baskin, Steven e Salem, Harry.** *Oxidants, Antioxidants And Free Radicals*. 1997.
7. **Charles, Denys J.** *Antioxidant Properties of Spices, Herbs and Other Sources*. 2012.
8. **Copestake, Philip e Malcolm, Heath.** *Butyl Acetates*. s.l. : World Health Organization, 2005.
9. **Damasceno, Fábio.** *ebah*. [Online] 2014. [Citação: 23 de 2 de 2016.] <http://www.ebah.pt/content/ABAAABe1oAG/apostila-espectrofotometria?part=6>.
10. **Del Grande, Marcelo.** Embrapa. [Online] 2015. <http://www.cpatc.embrapa.br/eventos/seminariodequimica/1%B0%20Minicurso%20Produ%E7%E3o%20e%20Qualidade%20de%20Biodiesel/cromatografiagasosa.pdf>.
11. **Destro, José Leandro Hatlan.** *SlideShare*. [Online] 21 de Fevereiro de 2015. [Citação: 21 de 4 de 2016.] <http://pt.slideshare.net/leandrohatlan/propriedades-fsicas-e-qumicas-dos-leos-e-gorduras>.
12. **EGEO.** EGEO. [Online] 2015. [Citação: 28 de 1 de 2016.] <http://www.egeo.pt/servicos/area/115>.
13. **F.W. Karasek, R.E. Clement.** *Basic Gas Chromatography-Mass Spectrometry: Principles and Techniques*. s.l. : Elsevier Science Publishers, 1988.
14. **Fernández, Germán.** *Química Orgánica*. [Online] 2014. [Citação: 1 de 10 de 2016.] <http://www.quimicaorganica.org/acidos-carboxilicos/430-sintesis-de-amidas-a-partir-de-acidos-carboxilicos.html>.
15. —. *Química Orgánica*. [Online] 2014. [Citação: 19 de 5 de 2016.] <http://www.quimicaorganica.org/acidos-carboxilicos/430-sintesis-de-amidas-a-partir-de-acidos-carboxilicos.html>.
16. **Florios, Daia.** *greenME*. [Online] Fevereiro de 2014. [Citação: 24 de 2 de 2016.] <https://www.greenme.com.br/consumir/detergentes/19-bicarbonato-de-sodio-o-que-e-e-porque-funciona>.
17. **Janeiro, Pontifícia Universidade Católica do Rio de.** *Processos Oxidativos Avançados*. 2004. PUC RIO 9924929/CA.
18. **Julio Seabra Inglez Souza, Aristeu Mendes Peixoto, Francisco Ferraz de Toledo.** *Verbum*. 1954.
19. **Lab, Chemistry 111.** [Online] 2005. [Citação: 6 de 6 de 2016.] http://employees.oneonta.edu/kotzjc/LAB/Spec_intro.pdf.
20. **LaMoreaux, James W., Gökçekus, Hüseyin e Türker, Umut.** *Survival and Sustainability: Environmental Concerns in the 21st Century*. 2011.
21. **LeRoux, Gary.** *Solvent Recycling: Good for Business and the Environment*. *CFCM Magazine*. 2013.
22. **Madhavi, D.L., Deshpande, Ss.S. e Salunkhe, D.K.** *Food Antioxidants: Technological: Toxicological and Health Perspectives*. 1995.

23. **Maier, Clive e Theresa, Calafut.** *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*. s.l. : William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1998.
24. **McMurry, Jonh.** *Organic Chemistry*. 1992.
25. **NASA.** National Aeronautics and Space Administration. [Online] Março de 2013. [Citação: 24 de 2 de 2016.] <http://imagine.gsfc.nasa.gov/science/toolbox/emspectrum1.html>.
26. **Nations, Food and Agriculture Organization of the United.** *Compendium of Food Additive Specifications: Addendum 5, Edição 52*. 1999.
27. **Newton, Dave, et al.** *Revise A2 Chemistry for Salters*. 2009.
28. **Papadopoulos, Konstantinos N.** *Food Chemistry Research Developments*. 2008.
29. **Poole, C. F.** *Gas Chromatography*. s.l. : Elsevier, 2012.
30. **Proctor, Nick H., Hughes, James P. e J., Gloria.** *Proctor and Hughes' Chemical Hazards of the Workplace*. s.l. : Hathaway, 1991.
31. **ProSugar.** *Inovação na Produção de Açúcar*. 2013.
32. **Queensland, The University of.** *Organic Solvents - used in degreasing, cleaning, thinners, paints, inks & adhesives*. 2010.
33. **Ramsden, E. N.** *A-Level Chemistry*. 1985.
34. **Sá Luís, Paula.** *Remoção de Cor em Efluentes Têxteis por Adsorção em Materiais Inorgânicos de Origem Natural*. 2009.
35. **Shahidi, Fereidoon.** *Handbook of Antioxidants for Food Preservation*. 2015.
36. **Stanway, Penny.** *The Miracle of Bicarbonate of Soda: Practical Tips for Health and Home*. 2012.
37. **Technologies, Chromaflo.** Chromaflo Technologies. [Online] [Citação: 24 de 2 de 2016.] <http://www.chromaflo.com/pt-PT/Lideran%C3%A7a-Na-Ind%C3%BAstria/Teoria-Das-Cores/Ci%C3%A2ncia-Das-Cores.aspx>.
38. **Teixeira, José, et al.** Hydroxycinnamic Acid Antioxidants: An Electrochemical Overview. *ResearchGate*. 2013.
39. **Tian, Fang, Deckera, Eric A. e Goddard, Julie M.** *Controlling lipid oxidation of food by active packaging technologies*. 2013.
40. **Triedman, Karen.** *Colour: The Professional's Guide: Understanding and Mastering Colour Art*. 2015.
41. **Vieira, Hélder.** *Controlo Teor de Cor em Solventes Regenerados*. s.l. : Universidade de Aveiro, 2012.
42. **VWR.** VWR. *VWR*. [Online] [Citação: 23 de 2 de 2016.] https://pt.vwr.com/store/catalog/product.jsp?catalog_number=633-0149.

6 – Anexos

ANEXO 1 – CONCEITOS DE ESPECTOFOTOMETRIA

O estudo da interação da luz com a matéria é um importante e versátil instrumento para a química. Aliás, muito do conhecimento acerca de substâncias químicas advém das suas capacidades específicas de absorção e emissão de luz.

A espectrofotometria poderá ser dividida em dois princípios gerais. O primeiro infere que a intensidade de cor de uma amostra é de certa forma proporcional a concentração de uma substância numa solução. Por outras palavras, na presença de duas soluções do mesmo composto, se houver uma das soluções mais escura comparativamente à outra, poder-se-á concluir que a mais escura será a mais concentrada.

O segundo princípio indica que cada substância transmite e absorve certos comprimentos de onda de energia luminosa. A energia luminosa absorvida ou transmitida deve coincidir exatamente com a energia necessária para causar uma transição eletrónica, ou seja o movimento de um eletrão de um nível energético para outro) na substância que se está a considerar. A absorção ou transmissão de comprimentos de onda específicos é uma característica de cada substância. Assim, a espectrofotometria funciona como uma “impressão digital” para cada composto.

A luz e a perceção da cor.

A luz visível que uma lâmpada de casa emana e as ondas rádio provenientes de uma estação de rádio são exemplos de dois tipos de radiações eletromagnéticas, mas para todo o espectro ser criado é necessário referir as micro-ondas, a luz infravermelha, a luz ultravioleta, os raio-X e os raio gama (NASA, 2013).

A cor é a interpretação visual de como a luz reflete fora das superfícies. A cor é a porção do espectro da luz que o ser humano consegue detetar. Todas as superfícies têm a capacidade de absorver luz, mesmo a cor preta, um exemplo disso é o aumento da temperatura de um carro preto no verão. Pelo contrário, superfícies brancas refletem toda a luz. Ou seja, para ser possível a visualização da cor azul significa que apenas a luz azul está a ser refletida pelas superfícies de volta ao olho (Technologies) (Triedman, 2015).

A luz é uma forma de radiação eletromagnética. Quando esta atinge uma substância poderão acontecer várias coisas: a luz poderá ser refletida pela substância; poderá ser absorvida pela substância e certos comprimentos de onda poderão ser absorvidos pela substância e os restantes transmitidos ou refletidos. A cor que vemos em determinadas amostras é devida a absorção seletiva de certos comprimentos de onda de luz visível e a transmitância de comprimentos de onda restantes, ou seja que não foram absorvidos. Se uma amostra absorver todos os comprimentos de onda presentes na luz visível irá ter a cor preta., pelo contrário, se não absorver nenhum terá uma cor branca/sem cor.

Wavelength (nm)	Color Absorbed	Color Observed
400	violet	yellow-green
435	blue	yellow
495	green	purple
560	yellow	blue
650	orange	greenish blue
800	red	bluish green

Figura 23- Comprimentos de onda e referentes cores absorvidas e observadas no espectro.

Esta breve figura representa a relação entre comprimentos de onda que são absorvidos com a cor que é perceptível ao ser humano, ou seja que é transmitida. Por exemplo, a absorção do comprimento de onda da cor azul por um composto ou substância fará com que a cor amarela seja transmitida aos olhos do ser humano.

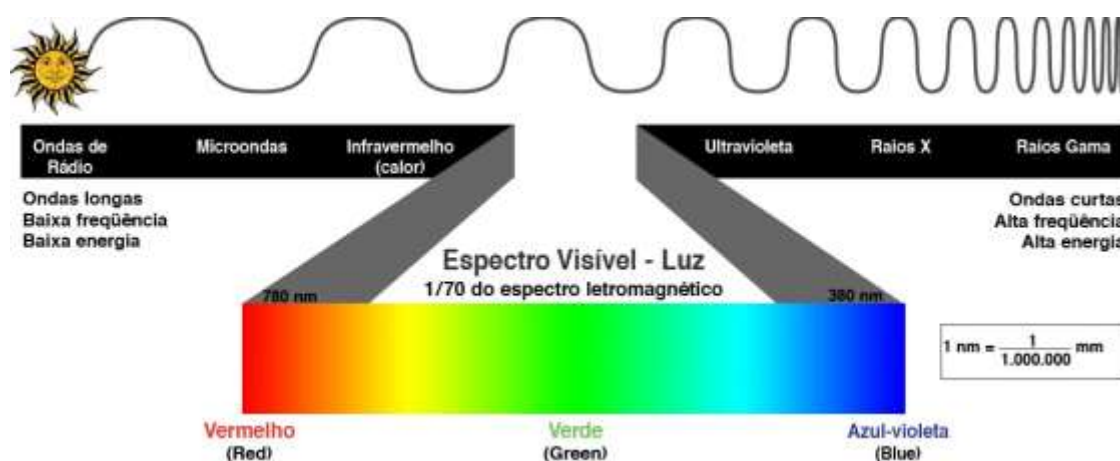


Figura 24- Esquema do espectro eletromagnético com ênfase ao espectro visível.

Como representado na imagem anterior, o espectro de luz visível é apenas uma pequena parte de todo o espectro eletromagnético. Métodos espectrofotométricos onde são utilizados os espectros ultravioletas e infravermelho são também bastante usados em substâncias que apresentam cores transparentes, dado que absorvem bastante nestas gamas de comprimentos de onda.

A Absorvância, Transmitância e a Lei de Beer-Lambert.

A transmitância é definida como o rácio entre a quantidade de luz que é transmitida com a quantidade de luz que inicialmente incide na superfície da substância.



Figura 25- Representação da análise efetuada no espectrofotômetro

$$T = \text{transmitância} = \frac{P}{P_0} = \frac{\text{intensidade de luz transmitida}}{\text{intensidade de luz incidente}} \quad (2)$$

A absorvância é definida pelo logaritmo negativo da transmitância, ou seja, estes dois parâmetros apresentam valores inversos.

$$\text{Absorvância} = -\log T = -\log \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

Lei de Beer Lambert

Admitindo que existem duas amostras da mesma solução com a mesma concentração e que a única diferença entre estas é a dimensão dos tubos, ou seja, um mais largo que o outro. O feixe luminoso terá de atravessar um maior caminho no tubo mais largo.

Se se incidir um feixe de luz com a mesma intensidade (P_0) em ambas as amostras, no tubo mais fino a luz percorrerá uma distância mais curta, enquanto no segundo caso (mais largo) o feixe de luz terá de atravessar uma distância mais longa. Isto poderá levar à dedução que no tubo mais largo, a luz será absorvida. Ou seja, a absorvância aumenta quando a distância a percorrer aumenta. A lei de Beer Lambert relaciona os três parâmetros mencionados anteriormente – concentração, distancia percorrida pela luz e absorvância:

Beer-Lambert Law
Absorbance \propto path length (ℓ) • concentration
 $A = \epsilon \cdot \ell \cdot c$

Figura 26- Lei de Beer-Lambert.

, onde A representa a absorvância e não tem unidade; ϵ é a constante de proporcionalidade, chamada usualmente de coeficiente de extinção molar, apresenta-se com unidades de litros/mol.cm; ℓ e c (comprimento e concentração) têm as unidades usuais para tais parâmetros cm e mol/litros respetivamente.

A determinação quantitativa da absorção luminosa por parte de determinado comprimento de onda pode estabelecer tanto a identificação como a concentração de uma

substancia numa solução. O espectrofotómetro é o instrumento que separa radiação eletromagnética em comprimentos de onda que o constituem e que executa a medição da intensidade da radiação que atravessa a solução. (Lab, 2005)

ANEXO 2 – CROMATOGRAFIA GASOSA

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação de componentes em misturas com o propósito de obter informação acerca da sua composição molecular. A variedade de informação obtida na cromatografia gasosa inclui um cromatograma (um grafismo da saída dos componentes), informação sobre os pesos e das áreas dos diversos picos de compostos devidamente separados no cromatograma e ainda a sua identidade molecular. (Poole, 2012)

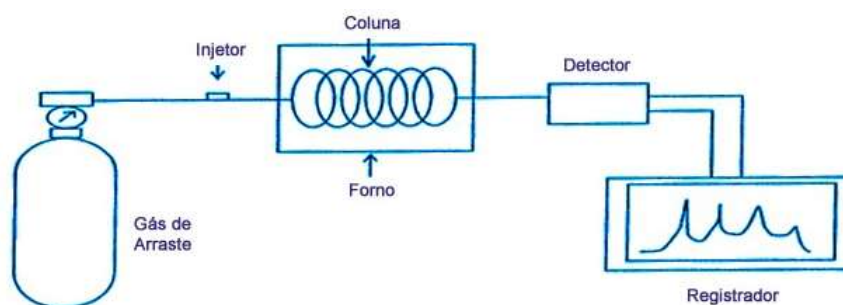


Figura 27- Esquema do processo e cromatografia gasosa utilizado no laboratório.

Assim como os restantes géneros de cromatografia, a cromatografia gasosa envolve a distribuição de um composto entre duas fases, uma fase móvel e uma fase estacionária. Enquanto os compostos numa mistura são transportados pela fase móvel ao longo de um leito fixo de fase estacionária, os compostos são separados devido às suas diferentes solubilidades e assim irão ficar fisicamente separados. Aqueles com maior solubilidade na fase estacionária demoram mais tempo a emergir do leito fixo comparativamente aos compostos com menos solubilidade. Na cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás inerte e a fase estacionária é um líquido com elevado peso molecular que é depositado quer na superfície de partículas finas ou nas paredes de uma coluna capilar longa. (F.W. Karasek, 1988)



Figura 28- Princípios básicos da cromatografia gasosa. (Del Grande, 2015)

ANEXO 3 – ECOSOLVE 01

A imagem seguinte retrata uma análise cromatográfica usual do solvente ECOSOLVE 01. Este solvente regenerado é o produto mais comercializado pela EGEO Solventes e por isso mesmo o impacto da cor neste solvente é merecedor de estudo. É visível que a constituição do ECOSOLVE 01 é maioritariamente composta por tolueno e por xileno.

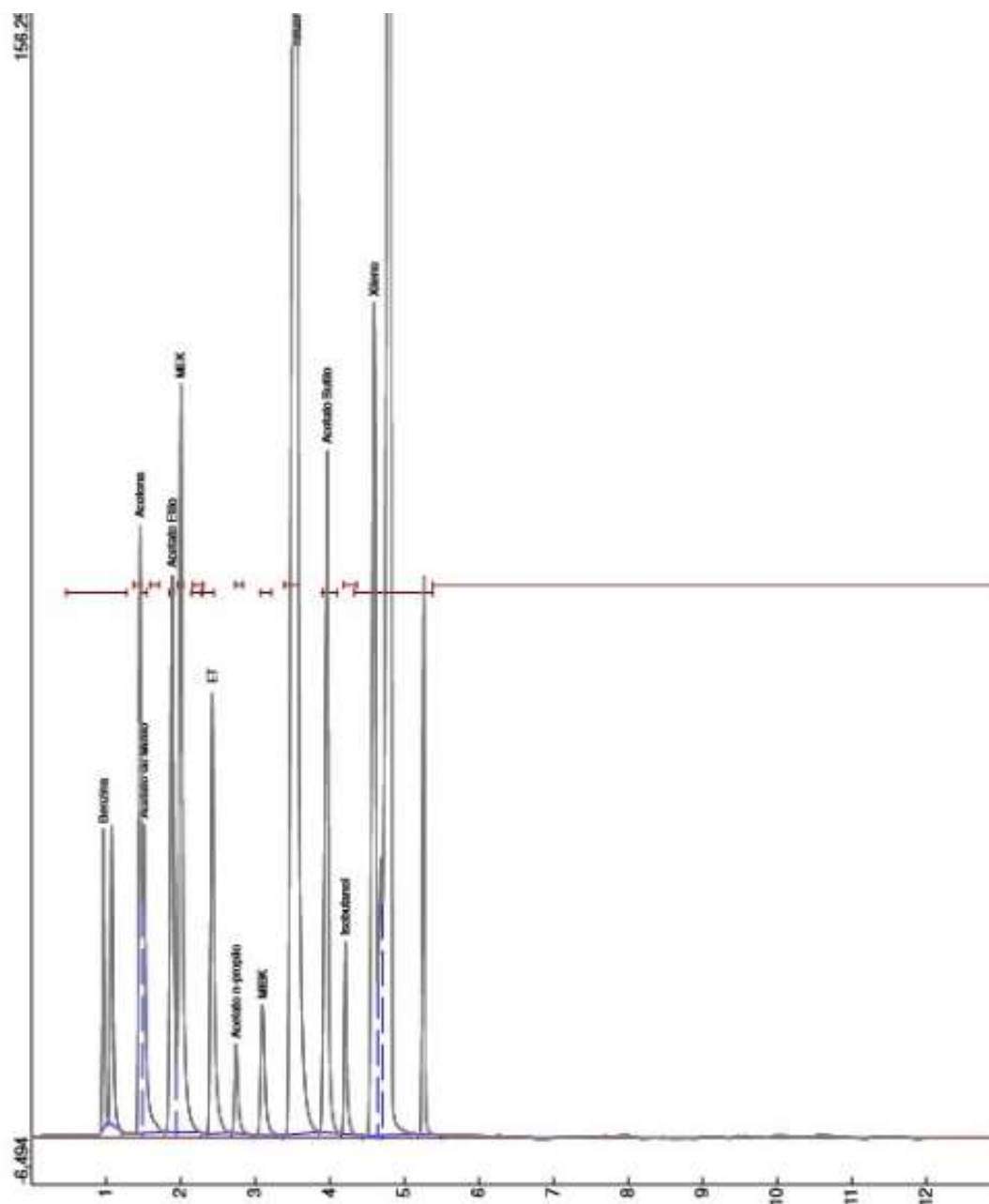


Figura 29- Cromatograma de mistura utilizada para ajuste de componentes presentes no ECOSOLVE 01 no GC-FID

Posteriormente é representada a constituição dos vários ECOSOLVE 01 e ECOSOLVE 01B depois de sujeito ao doseamento com antioxidantes e da exposição à luz solar. É possível verificar que em grande parte das amostras apresentadas o pico desconhecido foi quantificado pelo *software* do cromatógrafo gasoso com FID. Esta quantificação do pico desconhecido relaciona-se com o incremento de cor nos solventes regenerados, pois as amostras onde se verificou a presença do pico desconhecido revelaram-se nas amostras onde o incremento de cor foi visualmente mais notório.

Tabela 18 - Análise cromatográfica de vários ECOSOLVE 01 na qual foi detetado um pico desconhecido coincidente com o ganho de cor.

Amostra	Data recolha	Componentes																
		Benzina	Acetona	Acetato Metilo	Unknown	THF	Acetato Etilo	MEK	Metanol	IPA	Etanol	Acetato n-propilo	MIBK	Tolueno	Acetato Butilo	Isobutanol	Xileno	C9 Aromáticos
01B 1 TL1	16-12-15	1,448	10,958	2,047	0,426	0,641	14,421	3,318	11,726	2,415	11,818	0,352	-	11,075	4,635	1,157	13,248	10,316
01B 3 TL1	16-12-15	1,840	10,943	1,807	-	0,503	14,600	2,523	11,752	2,523	11,752	0,374	-	11,160	4,627	1,171	13,524	10,200
01B 4 TL1	16-12-15	1,855	10,957	1,817	-	0,485	14,634	3,237	11,764	2,520	11,798	0,378	-	11,185	4,650	1,174	13,283	10,265
01 1	01-12-15	3,225	1,172	1,603		0,415	2,213	7,707	3,755	2,359	1,122	1,151	1,171	11,405	11,150	3,533	33,079	14,944
01 2	01-12-15	3,242	1,174	1,622	-	0,412	2,226	7,888	3,237	2,380	1,125	1,172	1,168	11,470	11,177	3,525	33,194	14,986
01 4	01-12-15	3,353	1,198	1,763	0,505	0,569	2,192	7,777	3,206	2,354	1,101	1,130	1,179	11,397	11,048	3,474	32,807	14,947
01B 1 TL9	16-12-15	1,775	11,205	1,831	-	0,509	13,882	2,684	13,509	2,650	11,720	0,394	-	12,930	3,949	0,960	12,690	9,312
01B 3 TL9	16-12-15	1,778	11,225	1,845	-	0,511	13,911	2,801	13,407	2,667	11,763	0,391	-	12,919	3,929	0,955	12,631	9,268
01B 4 TL9	16-12-15	1,771	11,235	1,849		0,509	13,910	2,851	13,394	2,684	11,785	0,391		12,894	3,917	0,954	12,610	9,247
01 1	24-11-15	3,288	1,235	1,722	0,523	0,556	2,126	10,645	3,043	2,263	1,157	1,071	1,165	10,934	10,709	3,388	31,587	14,589
01 2	24-11-15	3,398	1,278	1,771	0,538	0,568	2,174	7,898	3,553	2,351	1,219	1,117	1,170	11,244	11,035	3,489	32,554	14,645

Tabela 18 - Análise cromatográfica de vários ECOSOLVE 01 na qual foi detetado um pico desconhecido coincidente com o ganho de cor. (Continuação)

Amostra	Data recolha	Componentes																
		Benzina	Acetona	Acetato Metilo	Unknown	THF	Acetato Etilo	MEK	Metanol	IPA	Etanol	Acetato n-propilo	MIBK	Tolueno	Acetato Butilo	Isobutanol	Xileno	C9 Aromáticos
01 4	24-11-15	3,251	1,258	1,786	0,530	0,577	2,162	7,731	3,630	2,322	1,247	1,109	1,175	11,242	11,042	3,513	32,511	14,914
01 1	17-11-15	3,433	1,238	1,799	0,561	0,549	2,194	12,151	-	2,496	1,292	0,996	1,151	11,457	11,421	3,722	32,599	12,942
01 2	17-11-15	3,329	1,205	1,753	0,532	0,560	2,190	7,994	3,787	2,448	-	1,036	1,167	11,454	11,370	3,667	32,599	13,740
01 4	17-11-15	3,316	1,135	1,743	0,544	0,561	2,198	8,104	3,740	2,456	1,153	1,027	1,176	11,511	11,369	3,668	32,549	13,651

ANEXO 4 – PROBLEMÁTICA DO AROMA NO ECOSOLVE ISA

O cromatograma apresentado representa a análise feita ao ECOSOLVE ISA por este meio. É possível verificar que a sua constituição é maioritariamente composta por benzinas, metanol e álcool isoamílico (representado como aromático c9) pois programa utilizado não está configurado para a identificação de todos os compostos.

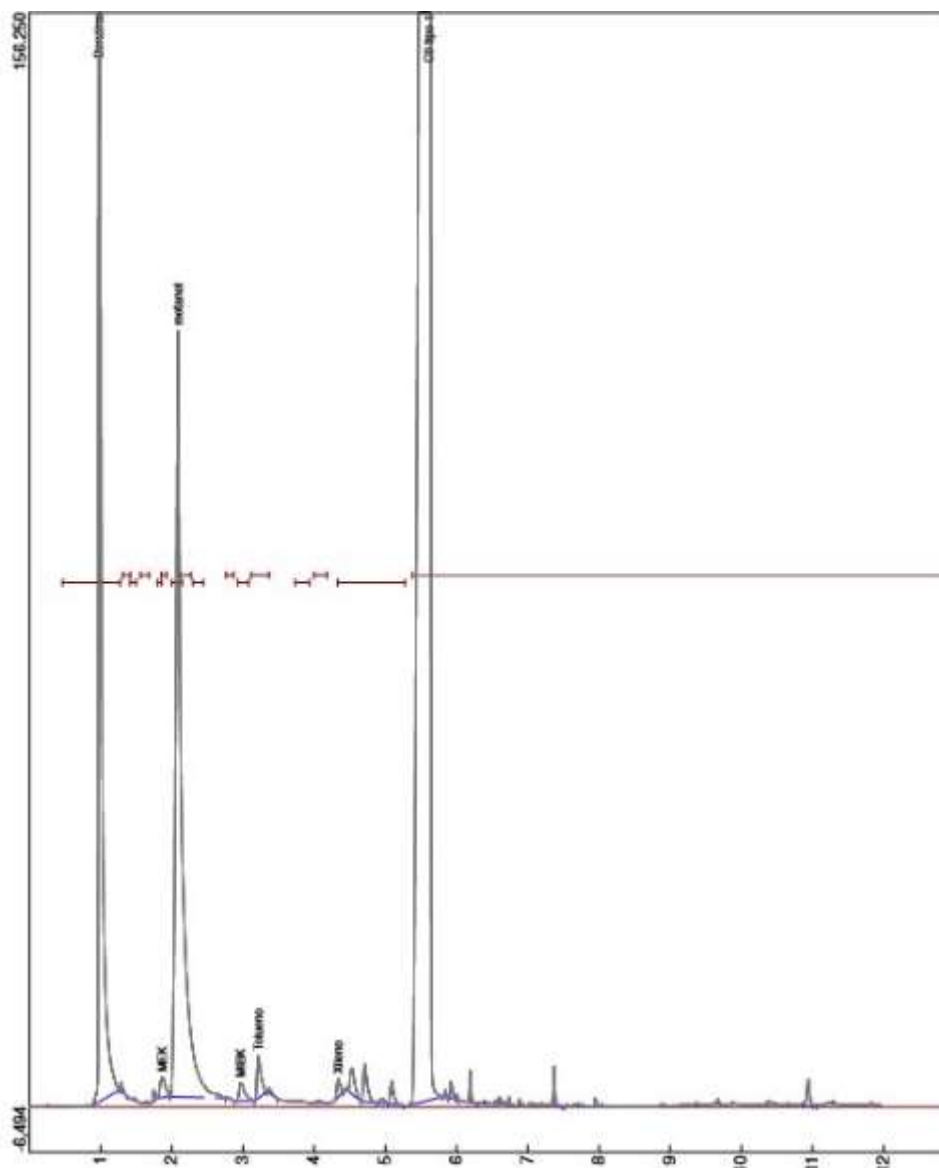


Figura 30- Cromatograma do ECOSOLVE ISA original utilizado ao longo dos testes laboratoriais no GC-FID

Tabela 19 - Composição percentual mássica das várias frações obtidas na destilação fracionada do ECOSOLVE ISA original, presente em armazém na EGEO Solventes

Componente	Tempo de retenção	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Benzina	0,926	88,956	76,3831	65,0388	32,3382	6,6256	4,647	1,5756	0,838	0,1562			
Acetona	1,336	0,4917	0,1255	0,124	0,1274								
Acetato de Metilo	1,546	0,1745	0,1405	0,1169									
THF	1,733	0,2295	0,1819	0,1672									
Acetato Etilo	3,752	2,2691	2,5589	2,6026	2,2641	0,7417	0,3312	0,1091					
IPA	2,18	4,6578	12,0828	20,0769	52,7637	51,1948	43,0226	22,09					
ET	2,263	1,0484	2,4085	3,5721		9,2154	6,2078	2,523					
Acetato n-propilo	2,75				0,152	0,1578	0,2527	0,126	5,9258				
Tolueno	3,483	2,173	5,4939	6,1425	2,7102	0,7692	0,6309	1,7627	2,6921	0,1497			
Acetato butilo	3,906					0,1171	0,1428	0,3009					
Isobutanol	4,203						0,9656	0,1406					
Xileno	4,55		0,6249	2,1589	6,1769	5,141	9,0772	3,7689	3,5002	1,9067	0,8556	0,1598	0,1647
C9 tipo 1	5,67				3,4675	26,0374	34,0626	67,3027	88,0438	97,7874	99,1445	99,8402	99,8353

ANEXO 5 – PROBLEMÁTICA DO AROMA/ACIDEZ NO ECOSOLVE BTAC.

No presente anexo, apresenta-se o resultado da cromatografia gasosa realizada com o ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido píválico presente no stock da EGEO Solventes. É possível verificar a composição maioritária de acetato de butilo e de ácido píválico através desta análise. É ainda representada a quantificação numérica dos resultados obtidos nesta mesma figura.

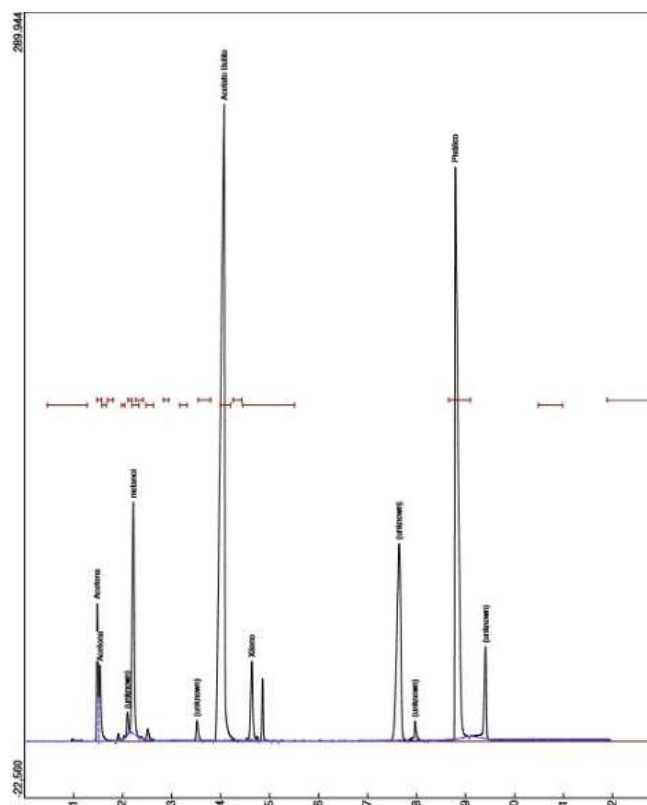


Figura 31- Cromatograma do ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido píválico utilizado ao longo dos testes laboratoriais e industriais no GC-FID

Component	Retention	Area %
Acetona	1,480	3,1954
Acetona	1,536	2,3722
(unknown)	2,093	0,5006
metanol	2,220	7,6958
(unknown)	3,516	0,6428
Acetato Butilo	4,073	39,8034
Xileno	4,636	3,6011
(unknown)	7,640	11,6740
(unknown)	7,966	0,6495
Píválico	8,786	26,8385
(unknown)	9,406	3,0269

Figura 32- Composição em percentagens mássicas do ECOSOLVE BTAC contaminado com ácido píválico utilizado ao longo dos testes laboratoriais e industriais